

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра магнетизма

**Влияние типа несущей жидкости и концентрации
частиц на свойства магнитных жидкостей**

Дипломная работа
студентки VI курса
Деменцовой Ирины Владиславовны

Научный руководитель:
Д.ф.-м.н., проф. Перов Николай Сергеевич

Москва
2013

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ	3
ИСТОРИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ И ФЕРРОГЕЛЕЙ	3
ЦЕЛЬ РАБОТЫ	4
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	5
МАГНИТНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОГЕЛЕЙ	5
МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ	7
ЯВЛЕНИЕ МАГНИТНОЙ ВЯЗКОСТИ В ФЕРРОЖИДКОСТЯХ	8
ЭФФЕКТ ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ВЯЗКОСТИ В ФЕРРОЖИДКОСТЯХ	14
МИКРОСТРУКТУРА ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ	16
ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ	20
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ФЕРРОГЕЛЕЙ	20
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ	22
МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ	26
МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ ГЕЛЕЙ	26
МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ	26
ОПИСАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	28
ФАКТОР СПОСОБА СТАБИЛИЗАЦИИ ФЕРРОГЕЛЕЙ И ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ	28
ФАКТОР ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ В ФЕРРОЖИДКОСТЯХ	34
ФАКТОР КОНЦЕНТРАЦИИ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ В ФЕРРОЖИДКОСТИ	37
РЕЛАКСАЦИЯ МАГНИТНОГО МОМЕНТА ФЕРРОЖИДКОСТИ	39
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	41
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	42
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИПЛОМНОЙ РАБОТЫ	44

Введение

Магнитореологические материалы

Феррожидкости (ФЖ) и феррогели (ФГ) относятся к классу магнитореологических материалов – материалов, которые под воздействием внешнего магнитного поля способны обратимым образом изменять свои вязкостные, упругие и магнитные свойства.

ФЖ состоят из суперпарамагнитных частиц диаметром 3 – 15 нм, диспергированных в жидкой среде. В зависимости от стабилизации магнитного наполнителя в несущей среде, ФЖ классифицируются на ионные, в которых частицы находятся во взвешенном состоянии за счет электростатического отталкивания, и стабилизированные при помощи поверхностно-активных веществ (ПАВ). В последнем случае, частицы покрываются, как правило, органическим слоем, состоящим из длинноцепочечных молекул.

ФГ представляют собой органо-неорганический гибридный гидрогель (ОНГГ), полимерную сетку, содержащую в своих узлах магнитные наночастицы (НЧ). Помимо традиционных свойств гидрогеля (биоинертность, возможность принимать и сохранять любую заданную форму, абсорбировать и удерживать растворенные вещества и т. д.), ФГ обладает чувствительностью к магнитному полю, восприимчивостью к изменению pH среды и низкой термостойкостью.

История исследований и практические применения феррожидкостей и феррогелей. Впервые устойчивые ФЖ были получены в начале 1960-х годов [1]. Данное открытие послужило толчком к активным исследованиям магнитных жидкостей в области химии (синтез), физики (фундаментальное описание и характеристика), инженерии. Область инженерии открыла множество идей для применения материала, некоторые из которых приобретают большую коммерческую ценность. В качестве примера можно привести идею применения ФЖ при герметизации вращающихся валов и при охлаждении катушек громкоговорителей. В обоих случаях магнитная жидкость позиционируется внутри прибора посредством магнитного поля, генерируемого электромагнитом. В случае с герметизацией вращающийся вал окружен магнитом, который создает сильное магнитное поле в зазоре между валом и магнитом. ФЖ, помещенная в данный зазор, герметизирует вал, обеспечивая низкое трение. Сильное магнитное поле удерживает жидкость в зазоре, несмотря на разницу давлений до 1 бар. В системе громкоговорителя ФЖ позиционируется магнитным полем таким образом, чтобы охлаждались звуковые катушки и обеспечивают при этом концентрацию магнитного потока, повышая коэффициент полезного действия. Оба способа применения на сегодняшний день являются широко используемыми. Однако магнитное поле может служить не только

фиксатором магнитной жидкости, при помощи магнитного поля можно изменять свойства жидкости и контролировать ее поток.

ФЖ также находят свое применение в области биомедицины. Наиболее обещающими направлениями являются лечение рака методом магнитной гипертермии и технология магнитной доставки лекарственных веществ[2].

Цель работы состоит в исследовании влияния метода синтеза ФГ и ФЖ на их магнитные свойства, а именно:

1. Сравнение магнитных свойств ФЖ и ФГ, синтезированных с разными способами стабилизации.
2. Сравнение магнитных свойств ФЖ на основе магнетита и различных дисперсионных сред.
3. Сравнение магнитных свойств ФЖ на основе магнетита и керосина с различными массовыми концентрациями магнетита при различных температурах.

Литературный обзор

Магнитные и механические свойства феррогелей.

Одной из наиболее многообещающих на сегодняшний день областей применения ФГ является технология управляемой магнитной доставки лекарств, пример которой описан в статье «Magnetic-Sensitive Behavior of Intelligent Ferrogels for Controlled Release of Drug» [3]. ФГ был изготовлен из поливинилового спирта и частиц магнетита. К гелю, помещенному в раствор лекарственного вещества, прикладывалось внешнее магнитное поле, в результате действия которого гель сжимался и заключал в себя некоторое количество лекарства. При отключении магнитного поля происходил выброс лекарства из ФГ (Рис. 1).

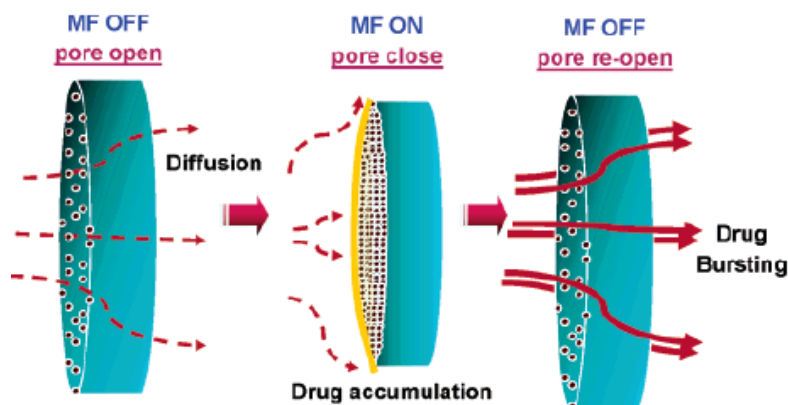


Рис. 1. Механизм доставки лекарства при помощи магниточувствительного геля.

На Рис. 2 представлена фотография ФГ с содержанием поливинилового спирта – 5%, крупных магнитных частиц (150 – 500 нм) – 17%. Также представлены данные по изменению объема ФГ в магнитном поле и после его выключения (Рис. 3).

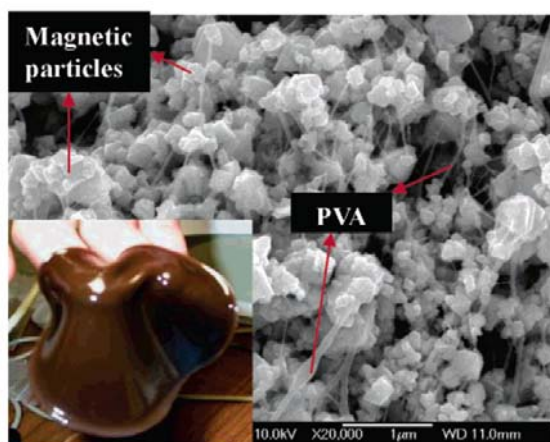


Рис. 2. Фотография ФГ и изображение магнитных частиц, диспергированных в гидрогеле

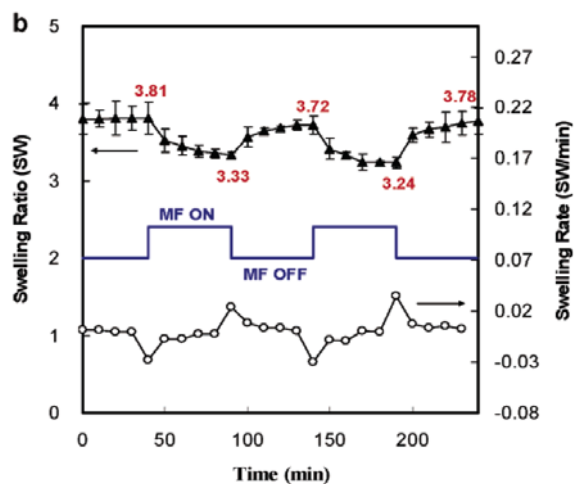


Рис. 3. Степень набухания и скорость набухания ФГ в магнитном поле и после его выключения

Степень набухания определялась следующим образом

$$SR = \frac{W_t - W_{dry}}{W_{dry}}, \quad (1)$$

Где W_{dry} и W_t вес высушенного ФГ и ФГ в момент времени t в магнитном поле 400 Э. Степень набухания ФГ уменьшается (от 3,81 до 3,33) в присутствии магнитного поля и увеличивается (от 3,33 до 3,72) после его выключения (Рис. 3).

Также авторы данной статьи проводили анализ количества пропитавшегося лекарства в магнитном поле и в отсутствии магнитного поля, результаты которого представлены в Таб. 2.1.

Таб. 2.1. Коэффициент проницаемости ФГ в магнитном поле и в отсутствии магнитного поля

Феррогель	SDT [□]	MF ON ^b Кол-во лекарства/ мин (P) ^c	MF OFF ^d Кол-во лекарства/ мин (P) ^c	Магнито- чувствительное состояние ^e	Макс. Выброс леарства ^f
PVA5-LM1 [□]	20	1.42±0.05 (109)	3.53±0.08 (303)	2.11 (94)	8.39±0.23
	10	0.97±0.03 (83)	5.24±0.15 (449)	4.27 (366)	□8.56±0.5□
	5	0.46±2 (40)	6.71±0.31 (586)	6.25 (546)	11.95±0.43
PVA5-MM17	5	0.92±0.05 (77)	3.10±0.34 (261)	2.18 (184)	3.81±0.13
PVA5-SM17	5	0.86±0.03 (74)	4.73±0.25 (406)	3.86 (332)	5.08±0.18
Pure PVA5	5	1.09±0.03 (107)	1.08±0.08 (105)	-0.01 (-2)	

SDT – длительность переключения режимов магнитного поля (включение и отключение),
^bСреднее количество впитавшегося лекарства (мкг/мин) и коэффициент проницаемости (10^{-6} см²/мин) при включении магнитного поля (n=3). ^cКоэффициент проницаемости (P), определенный при помощи ур-я (2) (n=3). ^dКоличество впитавшегося лекарства (мг/мин) и коэффициент проницаемости (10^{-6} см²/мин) при выключении магнитного поля (n=3). ^eСреднее количество впитавшегося лекарства (мкг/мин) и коэффициент проницаемости (10^{-6} см²/мин) при выключенном магнитном поле. Среднее количество впитавшегося лекарства (мкг/мин) и коэффициент проницаемости (10^{-6} см²/мин) в магнитном поле (n=3). ^fСредний максимум выброшенного лекарства в момент выключения магнитного поля (n=3).

$$\ln\left(\frac{C_{d0}}{C_d - C_r}\right) = \frac{2PA t}{\delta V} \quad (2),$$

Где C_{d0} – концентрация лекарства, проникающего в гель, C_d и C_r концентрации в геле и вне геля, P – коэффициент проницаемости (см²/мин), A – объем ФГ, δ – толщина ФГ.

Статья «Magnetic and hydrogel composite materials for hyperthermia applications» [4] касается еще одной важной темы применения феррогелей в области медицины, а именно лечебной гипертермии. Это метод лечения онкологических заболеваний, при котором тело, его участки, или отдельные органы подвергаются воздействию высокой температуры (свыше 39°C до 44—45°C), в результате чего повышается эффективность

применения лучевой или химической терапии, также используется в комплексной радиотерапии опухолей. Принцип метода основан на том, что повышение температуры имеет различное воздействие на нормальные и опухолевые ткани. Гипертермия в тканях опухоли ведет к тепловому повреждению и разрушению раковых клеток, тогда как здоровые клетки остаются целы. Существующие технологии данного метода отличаются технической сложностью поскольку требуют хирургического вмешательства высокой степени точности. Однако цель исследований, подобных тем, что описаны в данной статье это разработка такого композитного материала, магнитная фракция которого отвечала бы за нагревание опухоли, а пористая матрица – за доставку противоракового лекарства. Данная система доставляется в необходимую область организма при помощи внешнего магнитного поля, т.е. без хирургического вмешательства. Для исследований были синтезированы феррогели на основе поливинилового спирта и частиц магнетита. Эти материалы обладают достаточной биосовместимостью и имеют хорошую историю клинического использования. Магнетит является химически стабильным, нетоксичным и неонкогенным материалом. Однако в случае с магнетитом, существует возможность перегрева железа, из-за энергии переменного магнитного поля. В статье приведены результаты исследований температурных свойств феррогеля на основе магнетита под действием переменного магнитного поля, были определены удельный коэффициент поглощения энергии и оптимальная концентрация магнетита. Размер частиц магнетита в составе геля составлял 3-5 мкм. Максимум температуры в 43°C был достигнут при массовой концентрации магнетита 2,5%. Для этого понадобилось выдержать гель в течение 5 мин. в поле амплитудой 1,7 кА/м и частотой 375 кГц. Было обнаружено, что удельный коэффициент поглощения возрастает с увеличением амплитуды магнитного поля, но не зависит от концентрации магнетита.

Магнитореологические свойства феррожидкостей. Наибольший интерес в рассматриваемой области представляют магнитные свойства ФЖ, которые уникальным образом сочетаются со свойствами текучести. Прикладывая магнитное поле к ФЖ, можно менять конфигурацию жидкости до различной степени симметрии и сложности.

Рассмотрим простейший вид магнитной жидкости, которая имеет одну фазу не зависимо от приложенного магнитного поля. В таком случае каждая частица представляет собой маленький магнитный кристалл. Частицы малы (порядка 10 нм), но магнитные моменты атомов, из которых состоят эти частицы, параллельны друг другу (ферромагнетик). Каждая частица ведет себя как постоянный микромагнит, магнитный момент которой определяется ее размером и природой магнитного материала. Под влиянием магнитного поля магнитные моменты частиц, которые до этого располагались

хаотически, стремятся ориентироваться по направлению поля. Таким образом, жидкость приобретает намагниченность. Выше определенного значения поля «маленькие магниты» становятся параллельно полю, а намагниченность жидкости принимает максимальное значение, то есть достигает намагниченности насыщения. После выключения поля намагниченность не сохраняется. Таким образом ведет себя парамагнитная жидкость. Идеальная ФЖ может принимать большое значение намагниченности в крайне малых полях, а также иметь большую намагниченность насыщения.

В малых внешних магнитных полях ФЖ проявляет свойства обычной жидкости. Но выше некоторого критического значения поля конфигурация жидкости обнаруживает резкие микроскопические изменения, возникает новое состояние равновесия [5]. Приложением однородного магнитного поля к ФЖ таким образом, чтобы линии магнитного поля составляли определенные углы с границей ФЖ/атмосфера, можно добиться «клиновидной» трансформации поверхности материала. Интересна природа образования этих «клиньев». С фундаментальной точки зрения такое изменение геометрии является аналогом перехода из одной фазы в другую, подобно процессу кристаллизации. В этом случае параметром, определяющим изменение состояния, является магнитное поле. Увеличение поля производит такой же эффект, как уменьшение температуры при кристаллизации. Также в статье [5] рассматривался вопрос о том, увеличиваются ли «клинья» непрерывно с увеличением внешнего магнитного поля, начиная с нулевого порога, что соответствует переходу второго порядка, или же процесс имеет дискретный характер, что соответствует переходу первого порядка. В случае перехода второго порядка данное явление целесообразно описывать методами теории возмущений, в случае же перехода первого порядка теоретическое описание оказывается значительно сложнее [5].

Явление магнитной вязкости в феррожидкостях. В статье «Rheological properties of water-based Fe_3O_4 ferrofluids» [6] описывается исследование влияния концентрации ПАВ и изменение температуры на вязкостные свойства ФЖ на основе магнетита. Реологические свойства исследовались при помощи капиллярного и вращательного реометров.

Количество ПАВ может оказать влияние на вязкость материала. В ФЖ с двухслойным ПАВ в качестве первого слоя использовался олеат натрия, в качестве второго слоя – PAA (макромолекулярный диспергатор, обеспечивающий стерические препятствия). Олеат натрия – ПАВ с отрицательными ионами. Из-за диссоциации и абсорбции олеата натрия меняется поверхностный заряд НЧ, таким образом, электростатическое отталкивание между ними возрастает. Если олеата натрия

недостаточно, модификация поверхности не может быть завершена, ПАВ РАГ не абсорбируется в достаточной мере. Если олеата натрия в избытке, часть РАГ прореагирует с избытком олеата натрия и поверхность частиц не будет покрыта полностью. Содержание твердого вещества и вязкость жидкости можно варьировать, изменяя содержание ПАВ. В работе [6] содержание РАГ оставалось постоянным, а содержание олеата натрия изменялось. Ниже представлена таблица (Таб. 2.2) с процентным содержанием ПАВ и твердой фазы.

№ образца		1	2	3	4	5
Содержание ПАВ	Олеат натрия (wt%)	4.7	3.8	2.8	2.8	2.8
	РАГ (wt%)	2.8	2.8	2.8	3.8	4.7
Содержание твердой фазы (wt%)		0.7	1.6	2.0	0.6	0.5

Таб. 2.2. Содержание ПАВ в ФЖ.

Результаты показали, что вязкость образцов №1 - 3 уменьшалась с увеличением содержания твердого вещества. В образце №3 с содержанием 2,8% олеата натрия и 2,8% РАГ содержание твердого вещества было максимальным, а вязкость оказалась минимальной. В случае же, когда содержание олеата натрия составляло 4,7%, а РАГ - 2,8% (образец №1) содержание твердого вещества было минимальным, а вязкость - максимальной.

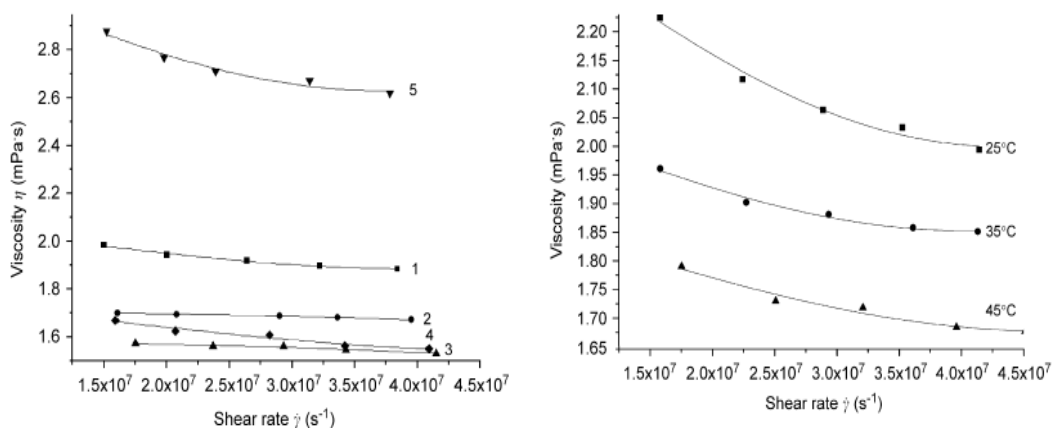


Рис. 4. Зависимость вязкости от скорости сдвига для различных образцов (№1 -№5), зависимость вязкости от скорости сдвига для образца №5

Исследование вращательной вязкости проводилось авторами статьи « Field induced rotational viscosity of ferrofluid: Effect of capillary size and magnetic field direction» [7]. Образцы представляли собой ФЖ на основе керосина и воды. Измерения проводились при помощи капиллярных вискозиметров каждый длиной 40 мм и диаметрами 0,5 мм, 1 мм и 2 мм, откалиброванных при температуре 25°C при помощи воды, бензола и керосина. Каждый вискозиметр был заполнен разбавленной ФЖ (концентрация ФЖ – 64%) и

помещен в горизонтальном положении между полюсами электромагнита таким образом, что направление потока жидкости было параллельно внешнему магнитному полю. Измерялась зависимость скорости потока от внешнего магнитного поля, при помощи которой затем вычислялась вязкость. Угловая зависимость скорости потока определялась при помощи вискозиметра с капиллярным диаметром 1 мм путем отклонением капилляра относительно направления магнитного поля. Рассматривались углы в 0° , 15° , 45° , 90° между направлением потока и внешнего магнитного поля.

Если угловая скорость магнитных частиц ФЖ не совпадает с угловой скоростью жидкости, то возникает дополнительная сила трения. Приняв это во внимание, авторы представляют следующее уравнение для вращательной вязкости

$$\eta_r(\alpha) = \frac{3}{2} \eta \phi_h \frac{\alpha L^2(\alpha)}{\alpha - L(\alpha)} \langle \sin^2 \beta \rangle, \text{ где} \quad (3)$$

$$\sin^2 \beta = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin^2 \beta, \quad (4)$$

где β – угол между направлениями потока ФЖ и внешнего магнитного поля, ϕ_h – гидродинамическая объемная доля магнитных частиц (частицы и ПАВ).

На Рис. 5 можно проследить изменение вращательной вязкости в зависимости от внешнего магнитного поля для трех капилляров различных диаметров.

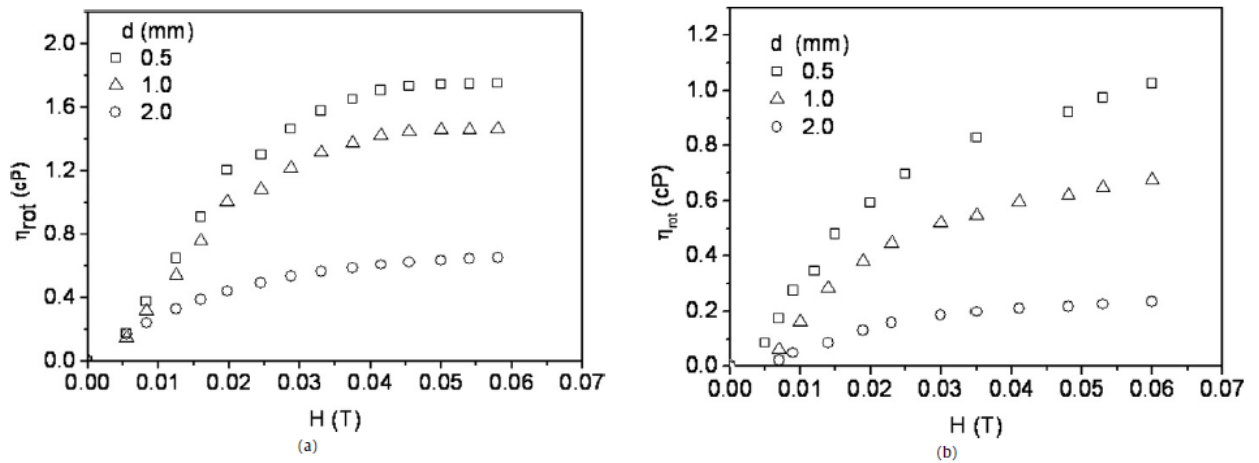


Рис. 5. Зависимость вращательной вязкости от внешнего магнитного поля при трех разных диаметрах капилляра: 0,5 мм, 1 мм, 2 мм. (а) – ФЖ на основе воды с объемной долей магнитных частиц – 0,64%. (б) – ФЖ на основе керосина с объемной долей магнитных частиц – 2,24%.

С увеличением магнитного поля вращательная вязкость постепенно увеличивается и достигает своего насыщения. Интересно заметить, что в отсутствии магнитного поля вязкость не зависит от диаметра капилляра, а при приложении магнитного поля с увеличением диаметра капилляра зависимости принимают более крутой характер. Также можно отметить, что вращательная вязкость ФЖ на основе воды претерпевает бóльшие изменения, чем в случае ФЖ на основе керосина. Авторы предполагают существование

агрегатов в ФЖ на основе воды. На Рис. 6 представлены зависимости эффективной гидродинамической объемной доли ϕ_h магнитных частиц от диаметра капилляра ФЖ как на основе воды, так и на основе керосина. Была обнаружена обратная зависимость ϕ_h от диаметра капилляра. Эту зависимость авторы объясняют увеличением локальной плотности частиц в капилляре вискозиметра, что вызывает увеличение сопротивления потока из-за увеличения силы трения между соседними слоями жидкости.

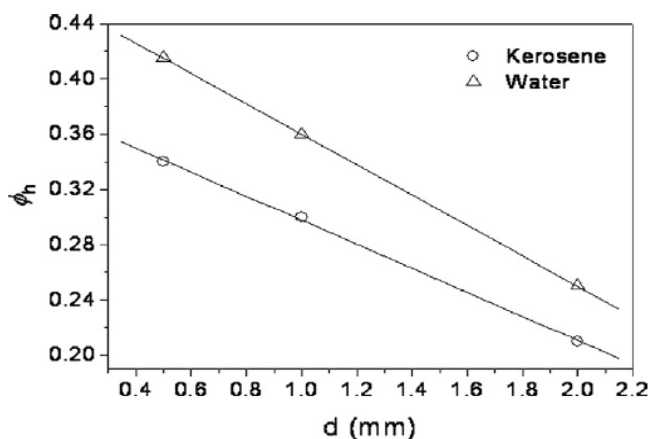


Рис. 6. Зависимости эффективной гидродинамической объемной доли ϕ_h от диаметра капилляра ФЖ на основе воды, и на основе керосина

Изменение вязкости магнитной жидкости с изменением внешнего магнитного поля было обнаружено более 30 лет назад. В 1968 г. McTague [8] наблюдал увеличение вязкости с увеличением внешнего магнитного поля в ФЖ, содержащей частицы кобальта. Эксперименты также выявили зависимость вязкости от направления линий магнитного поля по отношению к потоку ФЖ. В данной статье так же, как и в статье Hall и Busenberg [9] эффект объяснялся тем, что действие магнитного поля препятствует вращению частиц.

Рассмотрим ФЖ под действием сдвигового течения как показано на Рис. 7. В таком случае магнитные частицы будут вращаться в потоке из-за наличия крутящего момента, обусловленного вязким трением.

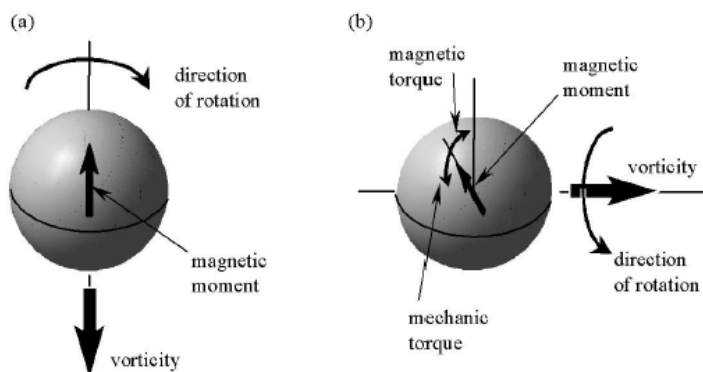


Рис. 7. Об изменении вязкости, обусловленной магнитным полем в ФЖ

Магнитное поле, прикладываемое к ФЖ, действует таким образом, что магнитные моменты частиц выстраиваются по направлению поля. В случае, когда магнитное поле параллельно скорости потока (Рис. 7а), влияние магнитного поля на ФЖ заключается лишь в том, что магнитные моменты частиц выстраиваются по полю, при этом магнитное поле не оказывает влияния на движение частиц, и тем более на поток жидкости. Иная ситуация в случае, когда магнитное поле перпендикулярно скорости потока (Рис. 7б). Возникает крутящий момент, из-за которого происходит поворот магнитных моментов частиц, при условии, что направления магнитных моментов частиц фиксированы. Благодаря наличию ненулевого угла между направлениями магнитных моментов частиц и наличию поля происходит немедленный рост магнитного крутящего момента, который стремится перестроить магнитный момент и магнитное поле. Этот крутящий момент противопоставляется механическому крутящему моменту и вызывает сопротивление свободному вращению частиц в потоке. Таким образом, увеличивается вязкость жидкости.

Через 4 года после эксперимента М. Shliomis [10] была представлена теоретическая модель данного явления. Учитывая броуновское движение частиц, автор привел уравнение, описывающее изменение вязкости, названное впоследствии вращательной вязкостью, которая является функцией силы и направления магнитного поля, в форме

$$\eta_r = \frac{3}{2} \phi' \eta_0 \frac{\alpha - \tanh \alpha}{\alpha + \tanh \alpha} \langle \sin^2 \beta \rangle, \quad (5)$$

где η_0 – вязкость жидкости в отсутствии магнитного поля, ϕ' – объемная концентрация магнитных частиц, включая ПАВ, β – угол между направлением потока жидкости и магнитным полем. Параметр α отражает соотношение магнитной и тепловой энергий частиц

$$\alpha = \frac{\mu_0 m H}{k T}, \quad (6)$$

где μ_0 – проницаемость в вакууме, m – магнитный момент частиц. Уравнение (5) было получено с учетом двух важных условий. Во-первых, магнитные моменты частиц пространственно закреплены. Данное условие влечет за собой вопрос о релаксации намагниченности жидкости. В работе Р. Fannin [11] обсуждается, что релаксация намагниченности может иметь неелевский характер, т.е. происходить путем изменения направления магнитного момента в частице, или же – броуновский, т.е. происходить путем вращения частиц в потоке. Релаксация малых частиц является неелевской релаксацией,

когда же размер частиц достигает некоторого предела, релаксация принимает броуновский характер.

Второе важное условие в работе [10] заключается в том, что во внимание принимаются только высокоразбавленные системы, т. е. пренебрегают любыми взаимодействиями между частицами. В экспериментах McTague [8] были учтены оба условия. В его экспериментах были использованы частицы Co диаметром около 10 нм, что превышает критический диаметр в 6 нм. Эти частицы являются магнитножесткими, и предполагалось, что соответствующие растворы должны обнаружить вращательную вязкость. Более того, объемная концентрация в растворах в [8] была ниже 0,05 %, что есть сильно разбавленный раствор, исключая значительное взаимодействие частиц.

В работе Ambacher [12] были исследованы изменения вязкости ФЖ на основе магнетита, объемное содержание которого составляло 7,2 %, под действием магнитного поля. На Рис. 8 изображены результаты измерений, показывающие максимальное увеличение вязкости до 40 % в поле порядка 500 Э.

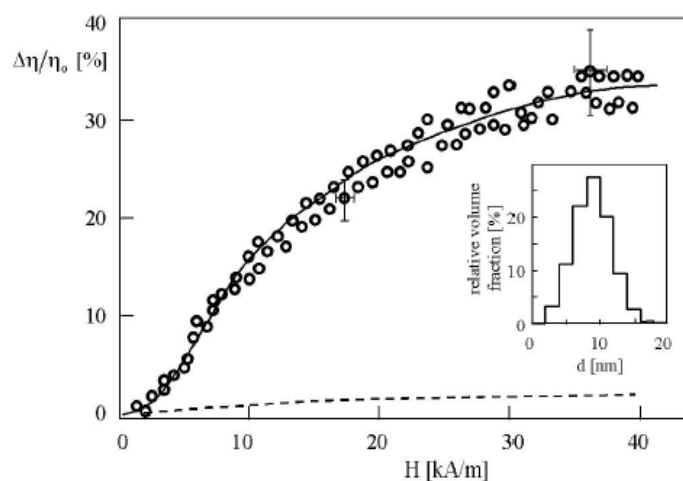


Рис. 8. Экспериментальное и теоретическое изменение вязкости в ФЖ на основе магнетита в магнитном поле, рассчитанное при помощи уравнения (5) для распределения размера частиц, указанного во вставке (пунктирная линия) и для определенного размера частиц (сплошная линия)

Интересно сравнить данный эксперимент с теоретическими результатами [10], касающихся исследований распределения частиц по размерам, в которых говорилось, что на изменение вязкости имеют влияние лишь частицы диаметром бóльшим 13 нм, являющимся критическим диаметром для магнетита. Как можно видеть во вставке Рис. 8, частицы с данным размером представляют лишь малую долю всех магнитных частиц данной ФЖ. Расчёты вращательной вязкости с использованием этих величин показаны на Рис. 8 пунктирной линией, и явно расходятся с результатами эксперимента. Тем не менее, расчеты по уравнению (5) показывают хорошее соответствие экспериментальным результатам в общем случае. В связи с этим авторы статьи высказывают предположение о

том, что теория препятствования вращению частиц применима даже тогда, когда процесс не удастся объяснить через вращение отдельной частицы в потоке. Более того, соответствие параметров, относящихся к частицам со средним диаметром 16 нм, ко всему диапазону концентраций частиц говорит о том, что взаимодействие между частицами, составляющими агломерации, имеет большое значение для ФЖ с большой концентрацией магнитного наполнителя.

В статье «Magnetoviscous Effects in Ferrofluids» [13] также опубликованы исследования явления магнитной вязкости. При объяснении данного явления авторы статьи прибегают к теории образования цепочечных формаций. Для экспериментов в данной работе использовалась серия ФЖ с одинаковыми концентрациями, но с разными размерными распределениями частиц (Рис. 9). В результате экспериментов авторы пришли к выводу о том, что размерное распределение частиц в ФЖ имеет определяющую роль в образовании цепочечной структуры, но еще бóльшую роль имеет содержание крупных частиц в ФЖ (Рис. 10). Таким образом, доминирующий вклад в магнитовязкостный эффект, по мнению авторов вышеуказанной статьи, производит взаимодействие небольшого числа крупных магнитных частиц.

Fluid	$M_s [kAm^{-1}]$	$d_{mean} [nm]$
F1	32.41	8.3
F2	32.34	8.8
F3	31.54	9.2
F4	32.17	9.2
F5	32.06	10.1

Рис. 9. Свойства ФЖ с различным содержанием крупных частиц

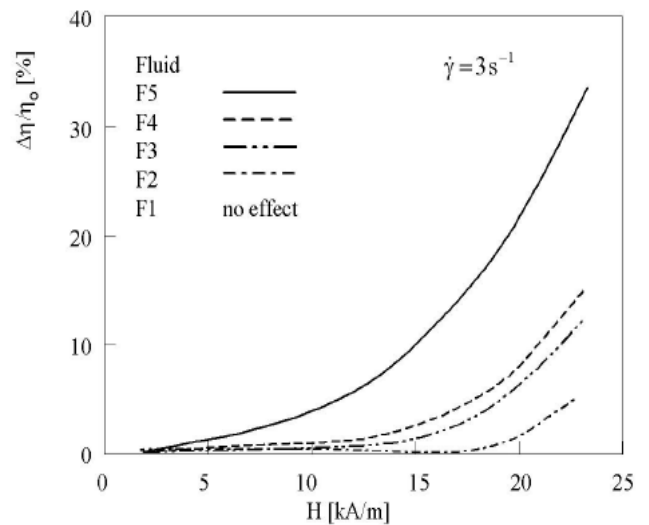


Рис. 10. Эффект магнитной вязкости в ФЖ с различным содержанием крупных частиц

Эффект отрицательной вязкости в феррожидкостях. Эффект отрицательной вязкости рассматривается в статье под названием «Negative viscosity of ferrofluid under alternating magnetic field» [14]. Авторы рассматривают случай, когда магнитное поле не препятствует, а способствует вращению частиц.

Для описания процесса используется уравнение Навье-Стокса:

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = -\nabla p + (\vec{M} \cdot \nabla) \vec{H} + \eta \nabla^2 \vec{v} + \frac{I}{2\tau_s} \vec{v} \times (\vec{\Theta} - \vec{\Omega}) \quad (7)$$

Для изменения намагниченности

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{\Theta} \times \vec{M} - \frac{1}{\tau_B (\vec{M} - \vec{M}_0)} \quad (8)$$

Соотношение углового момента для частиц

$$I \frac{d\vec{\Theta}}{dt} = \vec{M} \times \vec{H} - \frac{I}{\tau_s (\vec{\Theta} - \vec{\Omega})} \quad I \frac{d\vec{\Theta}}{dt} = \vec{M} \times \vec{H} - \frac{I}{\tau_s (\vec{\Theta} - \vec{\Omega})}, \quad (9)$$

Где $\vec{\Theta}$ – угловая скорость частиц, $\vec{\Omega}$ – угловая скорость вихревого потока, τ_s – временной масштаб, связанный с частицами и не относящийся к угловой скорости потока, τ_B – броуновское время релаксации.

В случае слабых полей $\mu H \ll k_B T$ магнитная восприимчивость аппроксимируется линейной функцией. Рассматривается эффект, производимый переменным магнитным полем $\vec{H}(t) = H_0 \cos(\omega t)$, которое представляется в виде двух составных частей, направленных в противоположные стороны.

Представлено решение, в котором не учитывается поток жидкости, а намагниченность запаздывает по фазе на некоторый угол α .

$$M = \frac{\xi H_0}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_B^2}} \quad (10)$$

$$\Theta = \omega \frac{\xi^2/3}{1 + \omega^2 \tau_B^2} \quad (11)$$

$$\tan \alpha = \omega \tau_B \left(1 - \frac{\xi^2/3}{1 + \omega^2 \tau_B^2} \right) \quad (12)$$

$\xi = \frac{\mu H}{k_B T}$ – параметр Ланжевена. В данном случае половина частиц вращается в одну сторону, половина в другую, в результате чего, система в целом фактически не вращается.

Гораздо интереснее случай, в котором скорость пропорциональна $\frac{\vec{\Omega}_1}{2} \vec{v} \times \vec{v}$. В данном случае компоненты поля действуют на скорость вращения потока различным образом.

Предполагаемое изменение вязкости:

$$\Delta \eta = \frac{1}{4} \eta \phi \xi^2 \frac{1 - \omega^2 \tau_B^2}{(1 + \omega^2 \tau_B^2)^2} \quad (13)$$

Заметим, что для $\omega\tau_B > 1$ подобное изменение вязкости является отрицательным, т. е. переменное магнитное поле способствует вращению частиц. На Рис. 11 показана функциональная зависимость изменения вязкости.

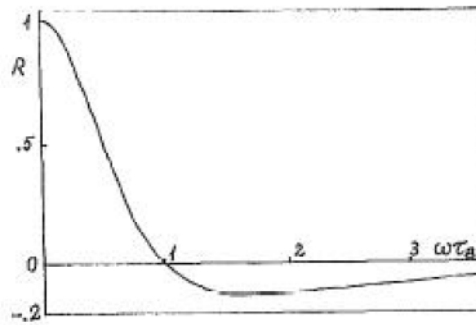


Рис. 11. Частотная зависимость относительной вращательной вязкости $R = \frac{4\Delta\eta}{(\eta_0\varphi\xi^2)}$ для слабых полей $\xi \ll 1$

Экспериментальное подтверждение было дано Васги в 1995 г [15]. Использовались кобальт-ферритовые частицы в водном растворе, при этом объемная концентрация составляла 20%. Диаметр частиц составлял 10 нм. Для измерения броуновского времени релаксации τ_B использовалось кратковременное двулучепреломление. Экспериментальной установкой являлся капиллярный вискозиметр, с течением Пуазейля, помещенного внутри соленоида. Величина поля составляла 1 Э, а диапазон частот – от 0 до 1 кГц.

Результаты показывают частичное соответствие с теорией. Тем не менее, явление отрицательной вязкости на графике (Рис. 12) прослеживается.

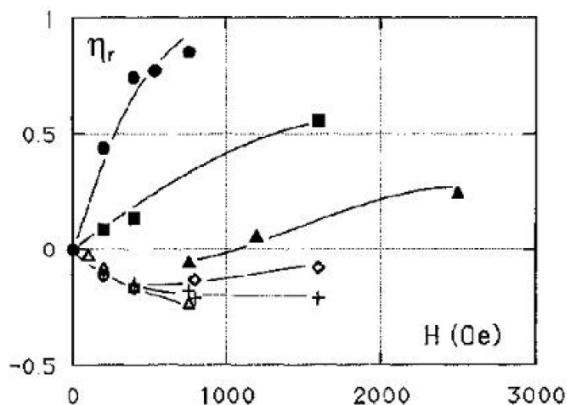


Рис. 12. Зависимость вязкости

$$\eta_r(H, f) = \frac{[\eta(H, f) - \eta(0, 0)]}{\eta(0, 0)}$$

от магнитного поля H для различных частот: \bullet : $f=0$, \blacksquare : $f=52$ Гц, \blacktriangle : $f=150$ Гц, \diamond : $f=345$ Гц, $+$: $f=645$ Гц, \triangle : $f=1480$ Гц.

Микроструктура феррожидкостей. Chin-Yih Hong с группой ученых [16] проводили исследования микроструктуры тонких слоев ФЖ на основе магнетита и керосина. Прикладывая магнитные поля различной величины параллельно и перпендикулярно оси слоя жидкости авторы данной работы наблюдали образование различных конфигураций магнитных частиц в ФЖ.

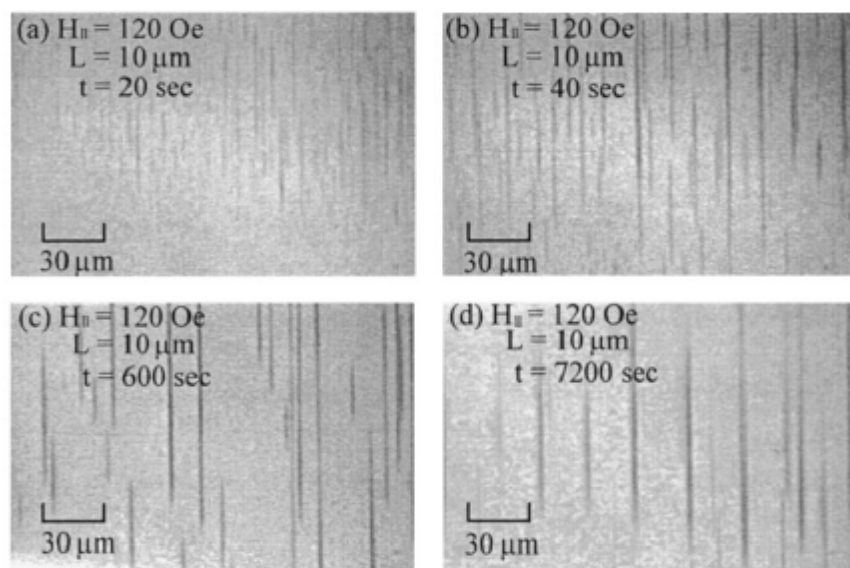


Рис. 13. Изменение структуры слоя ФЖ 10 мкм в магнитном поле 120 Э, приложенном параллельно плоскости кюветы

Было обнаружено, что цепочечная формация частиц увеличивается приблизительно в течение 20 сек после приложения магнитного поля (Рис. 13). Из-за взаимодействия цепочки склонны к агрегации и образованию более крупных цепей. По прошествии двух часов в ФЖ была обнаружена квазипериодическая структура с расстоянием между цепочками равным 20 мкм. Таким образом, диспергированные магнитные частицы агрегируют в цепочки в течение $\tau_1=10^1$ с, а затем в квазипериодическую структуру в течение $\tau_2=10^4$ с.

При приложении внешнего магнитного поля величиной 200 Э, перпендикулярно плоскости слоя исходной ФЖ, магнитные частицы в образце выстраиваются в колонны, что показано на Рис. 14(а). По прошествии двух часов была обнаружена равновесная двухразмерная гексагональная кристаллическая структура, которая показана на Рис. 14(б). Путем более тщательного осмотра равновесной структуры в перпендикулярном магнитном поле было обнаружено множество ячеек. Вместо множества симметричных рядов из 6 частиц (Рис. 13), прослеживаются границы «гранул» из 5 и 7 частиц (Рис. 14). Изменение равновесной структуры может возникнуть из-за размерного распределения частиц, краевого эффекта стеклянной кюветы, примесей в образце, неправильно подобранного времени выдержки образца.

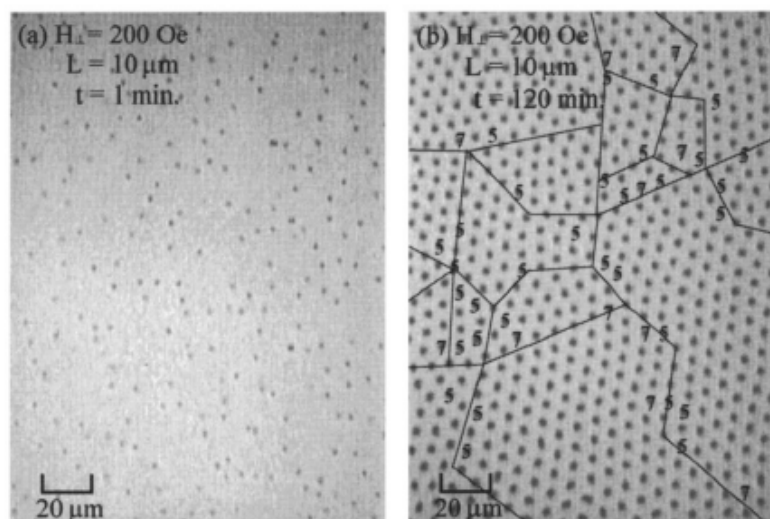


Рис. 14. Начальная (1 мин.) разупорядоченность частиц и возникшая впоследствии (120 мин.) гексагональная структура слоя ФЖ толщиной 10 мкм в перпендикулярном магнитном поле 10 Э

Также проводились исследования структуры ФЖ, размещенной между двумя стеклянными пластинами, приблизительное расстояние между которыми составляло 2 мкм. При приложении внешнего перпендикулярного магнитного поля величиной 200 Э также была сформирована упорядоченная структура, показанная на Рис. 15(a). Сравнивая данный рисунок с Рис. 14(b), можно заметить, что при таком же внешнем поле расстояния между рядами частиц уменьшились. Намагниченности образцов в этих двух случаях предполагаются одинаковыми. Таким образом, чем тоньше слой ФЖ, тем ближе друг к другу расположены колонны частиц. Однако, при увеличении внешнего магнитного поля до 400 Э, в слое толщиной 2 мкм была обнаружена структура, имеющая форму лабиринта (Рис. 15(b)). В связи с этим авторы предположили, что переход от гексагональной структуры к «лабиринтообразной» связан с критическим полем H_c .

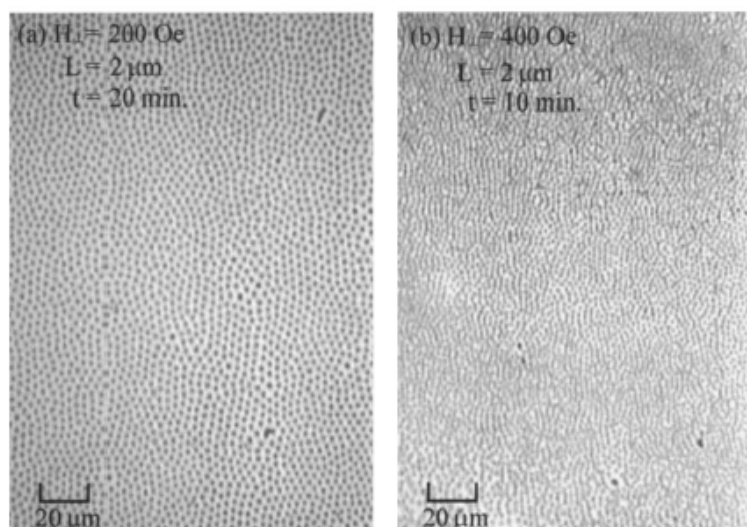


Рис. 15. Кристаллическая структура слоя ФЖ толщиной 2 мкм в перпендикулярном магнитном поле 200 Э (a) и 400 Э (b).

Также была построена зависимость среднего расстояния между рядами частиц от величины внешнего перпендикулярного магнитного поля (Рис. 16).

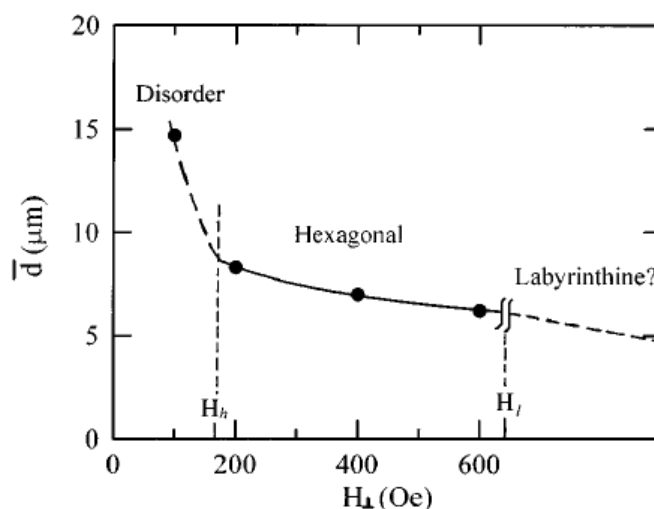


Рис. 16. Зависимость среднего расстояния между колоннами частиц от величины внешнего перпендикулярного магнитного поля.

После образования гексагональной кристаллической структуры проводились наблюдения за изменением структуры сразу после выключения магнитного поля. На Рис. 17 изображен процесс обратный процессу, изображенному на Рис. 14. На Рис. 17(a) изображено состояние структуры через 8 сек. после выключения поля, на котором видно, как из колонн образуются «горизонтальные столбики». По прошествии 30 сек. «горизонтальные столбики» увеличиваются в длине до 10 мкм, после чего остаются неизменными. Результаты говорят о том, что каждый «горизонтальный столбик» обладает постоянной намагниченностью, а состояние слоя ФЖ не возвращается в исходную фазу лишь из-за тепловой энергии.

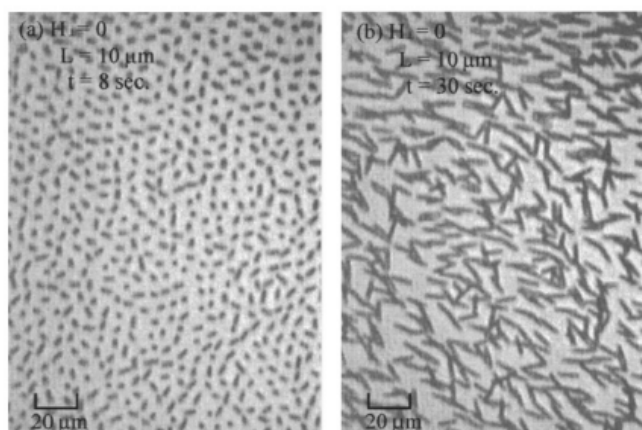


Рис. 17. Процесс, обратный процессу на рис. 11. Структура на 8 сек. (a) и 30 сек. (b) сразу за выключением внешнего магнитного поля.

Стоит отметить, что на Рис. 14(a) разделение фаз еще не произошло и структура может вернуться в свое исходное состояние.

Характеристика объекта исследования

Синтез и характеристика феррогелей. Для изучения влияния ПАВ на магнитные свойства ФГ были получены 3 вида феррогелей, 3 вида магнитных жидкостей на основе магнетита, 3 вида порошка (высушенных магнитных жидкостей). Три вида каждого материала соответствовали трем различным способам стабилизации. Образцы были изготовлены и охарактеризованы Е.А. Егоровой – студенткой Московского Государственного Университета тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (МИТХТ).

Образцы представляли собой дисперсии НЧ магнетита (Fe_3O_4), стабилизированные различными способами, и магниточувствительные органо-неорганические гибридные гидрогели (МОНГГ) на основе водорастворимого синтетического полимера поли-N-винилпирролидона (ПВП) и частиц кремнезема (SiO_2), с включенными Fe_3O_4 . МОНГГ был синтезирован *in situ* в результате золь-гель превращений тетраметоксисилана (ТМОС) в растворе ПВП с образованием кластеров SiO_2 , которые являются узлами физической сетки геля. Находящиеся в системе Fe_3O_4 в процессе гелеобразования инкорпорируются в гель, усиливая его физико-механические свойства (повышаются модули сжатия и сдвига), и улучшая сорбционную способность. Найдено, что количественные характеристики МОНГГ зависят от типа стабилизации вводимых НЧ магнетита:

- частицы Fe_3O_4 , стабилизированные за счет фактора электростатического (ЭС) отталкивания. Предположительно формируется структура, показанная на рис. 18.

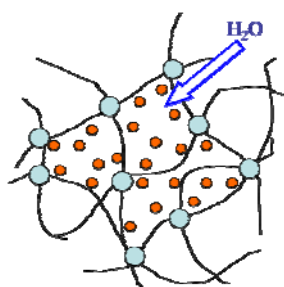


Рис. 18. Структура МОНГГ в случае стабилизации за счет фактора ЭС отталкивания.

- частицы Fe_3O_4 , стабилизированные за счет создания на их поверхности оболочки из молекул полиакриловой кислоты (ПАК), т.е. структурно-механического барьера. Предположительно, формируется структура, показанная на рис. 19.

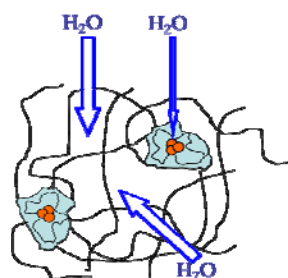


Рис. 19. Структура МОНГГ в случае стабилизации молекулами ПАК.

МОНГГ первого типа имели бóльшие значения модуля сдвига, по сравнению с МОНГГ второго типа, а также меньшую сорбционную способность. Как видно из рисунков структура гелей различна. В первом случае формируется регулярная, достаточно частая сетка геля и частицы магнетита выступают в роли армирующего наполнителя. Во

втором случае, скорее всего, ПАК на поверхности НЧ магнетита выступает в роли катализатора процессов гидролиза/конденсации ТМОС, что приводит к образованию узлов сетки геля в виде более крупных кластеров. При одинаковых загрузках исходных веществ, в последнем случае будет формироваться более редкая сетка МОНГГ, характеризующаяся меньшим модулем сдвига и большей способностью поглощать воду.

Синтез НЧ магнетита проводили, основываясь на методе Массарта [17]; при комнатной температуре соли хлоридов двух- и трех-валентного железа ($\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 1:2.6$, моль) в водной среде сосаждали под действием аммиака. Смешение растворов солей железа осуществляли в течение 7 мин на магнитной мешалке. Не прекращая перемешивания, по каплям, вводили 30 % аммиак, концентрацию которого в смеси доводили до 8 мас. %. Перемешивание продолжали еще в течение 15 мин. В результате реакции прозрачный светло-оранжевый раствор превращался в дисперсию Fe_3O_4 черного цвета (рН=12.0). Образовавшиеся НЧ магнетита отмывали, применяя магнитную сепарацию, процедуру повторяли 3 раза. Каждый раз осадок заливали новой порцией дистиллированной воды в количестве, равном массе декантированной жидкости, смесь энергично взбалтывали. После окончания стадии отмывки дисперсию наночастиц магнетита (НЧ-1) выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 10 мин.

Дисперсии НЧ магнетита имеющих строение «ядро-оболочка» (НЧ-2 и НЧ-3; рис. 19) получали добавлением к 1 мл водного раствора ПАК-1 или ПАК-2 3 мл дисперсии НЧ-1 (сразу после их синтеза и стадии отмывки), перемешивание продолжали еще в течение 15 мин (1000 об/мин).

Дисперсию полученных НЧ магнетита вводили при перемешивании на магнитной мешалке в раствор ПВП, их количество в смеси изменяли от 0 до 1.5 мас. % от веса смеси. Через 15 мин, достигнув видимого гомогенного диспергирования НЧ по всему объему, не останавливая перемешивание, добавляли ТМОС из расчета отношения ПВП (основомоль) к ТМОС (моль), равного 1.0:0.6; всю массу продолжали перемешивать еще 5 мин. Концентрация ПВП во всех случаях была постоянной – 10 мас. % в общей смеси.

МОНГГ формировали из полученных жидких смесей в закрытых пластиковых емкостях в виде цилиндра высотой 1.5 см, диаметром 3.0 см при комнатной температуре в течение недели на ровной горизонтальной поверхности. В соответствии с типом НЧ, которые были включены в МОНГГ, образцы разных серий обозначали как МОНГГ-1; МОНГГ-2 и МОНГГ-3.

Данные образцов по размерам частиц и фазовому составу:

Полимер (ПМ)	[ПМ] в ОНГГ, мас. %	Соотно-е ПМ:ТМОС (мольн.)	Тип НЧ магнетита	Конц-ия НЧ в ОНГГ, масс. %	Модуль сдвига E, кПа
ПВП с ММ = 1300 кДа	10	1,0:0,6	стабилизированные за счет фактора электростатического отталкивания	0,03	4,5 +/- 0,049
				0,25	5,7 +/- 0,038
				0,50	7,2 +/- 0,047
				1,00	9,3 +/- 0,054
				1,50	9,4 +/- 0,067
ПВП с ММ = 1300 кДа	10	1,0:0,6	стабилизированные олигомерной ПАК, синтезированной в присутствии RAFT-агента ЦИБ	0,03	2,3 +/- 0,035
				0,25	2,3 +/- 0,042
				0,50	2,7 +/- 0,045
				1,00	
				1,50	2,7 +/- 0,054
ПВП с ММ = 1300 кДа	10	1,0:0,6	стабилизированные олигомерной ПАК, синтезированной в присутствии RAFT-агента БТК	0,03	2,6 +/- 0,042
				0,25	2,5 +/- 0,046
				0,50	2,5 +/- 0,038
				1,00	2,3 +/- 0,027
				1,50	

Характеристики НЧ:

Характеристики НЧ (в дисперсии)		
Тип НЧ	Концентрация стабилизатора, мас. % от общей массы дисперсии	Размер, нм
НЧ-1	0	13,7 +/- 1,8
НЧ-3	1,25	31,2 +/- 4,2
НЧ-2	1,25	75,0 +/- 11,9

Синтез и характеристика феррожидкостей.

Для исследований влияния несущей жидкости на магнитные свойства ФЖ на кафедре нанотехнологии и наноматериалов ФГБОУ ВПО Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева Мурадовой Айтан было изготовлено 5 образцов ФЖ на основе магнетита, с отличием лишь в природе несущей жидкости. В качестве несущих жидкостей использовались: в образце №1 – трансформаторное масло, №2 – гептан, №3 – декан, №4 – тетрахлорметан, №5 – керосин. Средний диаметр магнитных частиц составляет 10 нм. В качестве ПАВ использовалась олеиновая кислота.

Для исследований влияния концентрации магнитного наполнителя на свойства ФЖ использовалась серия образцов ФЖ на основе магнетита и керосина. Образцы отличались массовой концентрацией магнетита. Концентрации, используемые в данном

исследовании: 0,1%, 0,5%, 1%, 2,5%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%. В качестве ПАВ также использовалась олеиновая кислота.

Получение и исследование фазового состава и структуры полученных образцов проводились также Мурадовой Айтан.

НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размером 7-20 нм были получены модифицированным методом соосаждения. Частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ соосаждали из водных растворов солей $[\text{Fe}^{\text{II}}]$, $[\text{Fe}^{\text{III}}]$ при различных концентрациях в щелочной среде $\text{pH}_{\text{исх}} \sim 10 - 11$ при ультразвуковой обработке в течение 15 минут. Показано, что изменение концентрации солей в диапазоне $[0.0125-1 \text{ M}]$ не оказывало влияния на средний размер НЧ. Более высокая концентрация солей в исходном растворе $[\geq 1 \text{ M}]$ приводила к уменьшению среднего размера частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ до 7 нм (рис. 20).

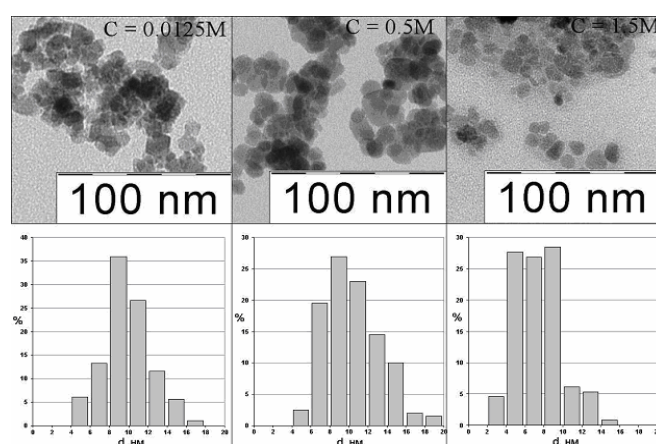


Рис. 20. ПЭМ микрофотографии НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированных при различных концентрациях солей $[\text{Fe}^{\text{II}}]$, $[\text{Fe}^{\text{III}}]$

Были проведены рентгеноструктурные исследования НЧ Fe_3O_4 , которые показали, что период решетки составлял – $0,8355 \pm 0,0004$ нм, средний размер кристаллитов – 11 ± 0.05 нм, величина микродеформации решетки – 0.28 ± 0.05 %.

Следует заметить, что периоды решеток Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (стехиометрического состава) заметно различаются: $a=0.839$ нм (для Fe_3O_4) и $a=0,835$ нм (для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). По данным рентгеноструктурного анализа однозначно ответить на вопрос, какая из этих фаз присутствует в образце, полученного методом соосаждения, трудно. Для более детального анализа фазового состава магнитных НЧ были проведены исследования порошка Fe_3O_4 методом мессбауэровской спектроскопии при комнатной температуре на мессбауэровском спектрометре MS-1104Em с источником Co^{57} в матрице родия с обработкой спектров по программе UnivemMS. Анализ показал, что мессбауэровские спектры порошков, содержащих НЧ со средним размером 10 нм, были достаточно симметричными

относительно их «центра» и характеризовались большой шириной линий. Наличие шести разрешенных линий свидетельствует о магнитно -упорядоченном состоянии (рис. 21).

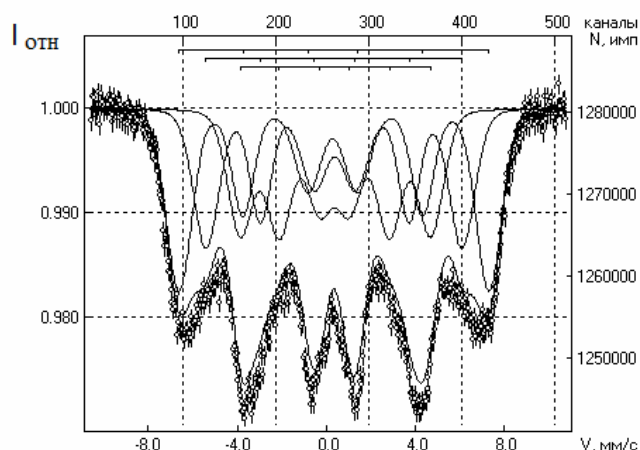


Рис. 21. Мессбауэровские спектры порошка оксидов железа, полученного методом соосаждения ($d_{cp.} = 10$ нм)

Исследования показали, что НЧ оксидов железа размером 10 нм имели коэрцитивную силу близкую к 0, что характерно для суперпарамагнитных частиц.

Приготовление МЖ проведено следующим способом, сущность которого состояла в получении методом соосаждения солей $[Fe^{II}]$, $[Fe^{III}]$ в щелочной среде ($pH_{исх} \sim 10 - 11$) частиц магнитной фазы, их стабилизации поверхностно- активным веществом (ПАВ) и пептизации полученных концентратов в дисперсионной среде с последующим центрифугированием для отделения частиц грубодисперсных фракций. В результате получали образцы устойчивых магнитных жидкостей в различных средах со средним размером частиц дисперсной фазы Fe_3O_4 10 нм.

Получены устойчивые магнитные жидкости в различных дисперсионных средах (вода, керосин, четыреххлористый углерод, гептан, декан, трансформаторное масла) с узким распределением частиц $\gamma-Fe_2O_3$ по размерам. В качестве стабилизатора частиц $\gamma-Fe_2O_3$ использовали поверхностно-активное вещество (ПАВ) Изучено влияние различных технологических параметров процесса синтеза (концентрация солей $[Fe^{II}]$, $[Fe^{III}]$ в исходном растворе, мольное соотношение $[Fe^{II}]/[Fe^{III}]$, температура реакционной среды, природа растворителя) на размер НЧ магнитной жидкости на основе керосина.

Размер частиц МЖ определяли методом динамического светорассеивания на приборе «Malvern Zetasizer Nano ZS».

Была исследована агрегативная устойчивость магнитных жидкостей (МЖ) с различными дисперсионными средами. Было выявлено, что полученные образцы МЖ устойчивы в течение длительного времени (рис. 22). Как видно из рисунка. Максимальный диаметр и распределение по размерам оставались неизменными. В таб. 3.1 приведены сводные данные характеристики образца ФЖ на основе керосина.

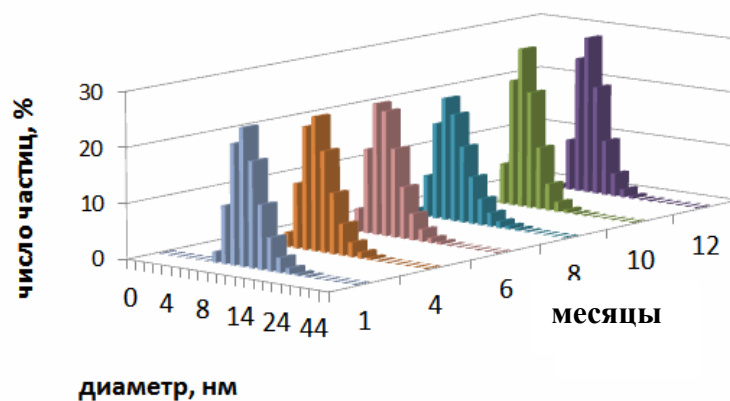


Рис. 22. Исследование агрегативной устойчивости МЖ на керосине в качестве дисперсионной среды

Образцы МЖ на основе керосина	Максимальный диаметр размер(D_{max}), нм	Индекс полидисперсности (Pdl)
Через сутки после приготовления	10 ± 1	0.186
Через неделю	10 ± 1	0.181
Через месяц	10 ± 1	0.196
Через 3 месяца	10 ± 1	0.186
Через 6 месяцев	10 ± 1	0.203
Через 9 месяцев	10 ± 1	0.217
Через 12 месяцев	10 ± 1	0.209

Таб. 3.1. ФЖ на основе керосина.

Методика исследования

Методика исследований гелей. Для измерения магнитных свойств гелей была разработана специальная методика. Для статистической достоверности на основе каждого материала было изготовлено несколько образцов для измерений. Порошок, высушенный ФГ, массой 30 – 90 мг помещался в пластиковую плоскую прямоугольную капсулу массой 9 – 12 мг размером 4*8*0,5 мм; гель и жидкость помещались в стеклянный капилляр внешним диаметром 2,3 мм (гели), 1,2 мм (жидкости), длиной 5 мм. Выходные отверстия капилляров закрывались расплавленным парафином. Затем капсула (капилляр) закреплялась на кварцевом штоке и помещалась между полюсами электромагнита магнитометра горизонтально, параллельно полю.

Измерения рН дисперсий были проведены на рН-метре ЗИП рН-340 Е.А. Егоровой – студенткой Московского Государственного Университета тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (МИТХТ).

Методом динамического светорассеяния (ДСР) определяли размер НЧ магнетита на приборе DelsaNano C фирмы «Beckman-Coulter» (США).

ИК-спектры образцов регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра (модель EQUINOX 55) фирмы «Bruker» (Германия). Прессовали таблетки из смеси высушенного и растертого в порошок образца и KBr (в количестве 2 мг исследуемого образца и 200 мг KBr).

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на рентгеновском дифрактометре фирмы «Shimadzu» (Япония) модели XRD-6000.

Кривые полевых зависимостей намагниченности для образцов НЧ, их дисперсий и МОНГГ были получены на вибрационном магнитометре LakeShore VSM (серия 7407) (США) в полях до 16 кЭ при комнатной температуре.

Для высушивания образцы нативных гибридных гелей выдерживали 1 ч в эксикаторе, наполненном влагоотнимающим агентом (CaCl_2), после чего под вакуумом удаляли остаток влаги в течение 30 ч при комнатной температуре до достижения постоянного веса. Этот вес принимали за вес сухого образца.

Методика исследований феррожидкостей. Размер, форму НЧ определяли при помощи просвечивающего электронного микроскопа LEO912 AB OMEGA, JEM-2100 на кафедре нанотехнологии и наноматериалов ФГБОУ ВПО Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, исследования были проведены Мурадовой Айтан. Исследование фазового состава и структуры полученных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с использованием

монохроматизированного $\text{CuK}\alpha$ - излучения, и ДРОН-4 с использованием монохроматизированного $\text{CoK}\alpha$ - излучения. Исследование структуры оксидов железа проводилось на мессбауэровском спектрометре MS-1104Em с источником Co^{57} в матрице родия с обработкой спектров по программе UnivemMS. Измерение площади удельной поверхности НЧ оксидов железа проводили с помощью анализатора ASAP -2020. Размер частиц магнитной жидкости, и исследование агрегативной и седиментационной устойчивости осуществляли методом динамического светорассеяния на приборе «Malvern Zetasizer Nano ZS».

Все измерения магнитных свойств ФЖ проводились на вибрационном магнетометре фирмы “Lake shore” на кафедре магнетизма физического факультета МГУ им. Ломоносова. Для измерения магнитных свойств ФЖ и ФГ была разработана специальная методика. Были получены стеклянные капилляры внешним диаметром 1,2 мм, длиной порядка 5 мм. Масса капилляров измерялась на электронных весах с погрешностью 0,00005 г. Далее определялся магнитный момент штока и пустого капилляра. Жидкость помещалась в капилляр. Для определения массы образца определялась масса капилляра с жидкостью. Массы полученных образцов находились в диапазоне от 0,6 мг до 2,4 мг. Концы капилляров были запаяны расплавленным парафином. Подготовленные образцы закреплялись на кварцевом штоке в горизонтальном положении (ось капилляра располагалась параллельно магнитному полю и перпендикулярно направлению вибрации штока) и помещались между полюсами электромагнита вибрационного магнетометра. Измерения магнитного момента проводились с различными скоростями изменения поля на разных участках петель гистерезиса. Также проводились измерения магнитных моментов образцов в диапазоне температур 80 К – 300 К. Полученная температурная зависимость отражает процесс нагревания образцов. Для охлаждения образцов использовался жидкий азот. Для измерения релаксации к образцу прикладывалось магнитное поле, при котором намагниченность образца достигала насыщения, затем небольшое поле противоположной полярности по значению, близкому к коэрцитивному, в котором измерялось изменение магнитного момента от времени. Релаксация магнитного момента образцов измерялась при температурах 300 К и 80 К.

Описание полученных результатов и их обсуждение

Фактор способа стабилизации феррогелей и феррожидкостей. На первом этапе исследований выявлялось влияние способа стабилизации магнитных частиц в различных матрицах. Результаты измерений показывают, что способ стабилизации влияет на намагниченность исследуемых материалов, причем это влияние различно для гелей и жидкостей. Намагниченность гелей, стабилизированных за счет фактора электростатического отталкивания (МОНГГ-1) (таб. 5.1), больше (0.3 emu/g), чем намагниченность гелей, стабилизированных при помощи поверхностно-активных веществ (ПАВ) (таб. 5.2 и таб. 5.3) (0.4 emu/g); аналогично, намагниченность высушенных гелей, стабилизированных за счет фактора э/с отталкивания (28 emu/g), больше намагниченности остальных порошков (13 emu/g); однако, намагниченность жидкостей, стабилизированных за счет электростатического отталкивания (0.4 emu/g) меньше, чем жидкостей, стабилизированных при помощи ПАВ (0.8 emu/g). В скобках сводных таблиц указаны пробы одного и того же образца, значения которых позволяют увидеть степень неоднородности материала.

Таб. 5.1. Материалы, стабилизированные при помощи электростатического отталкивания

образец	Коэрцитивная сила (Э)	Намагниченность (emu/g)
НЧ-1(1)_жидкость	1,29	0,32
НЧ-1(2)_жидкость	1,45	0,56
МОНГГ-1(1)_порошок	114,63	27,45
МОНГГ-1(2)_порошок	133,62	31,35
МОНГГ-1(1)	0,95	0,315
МОНГГ-1(2)	1,12	0,296

Таб. 5.2. Материалы, стабилизированные при помощи ПАВ с агентом БТК

образец	Коэрцитивная сила (Э)	Намагниченность (emu/g)
НЧ-2(1)_жидкость	0,93	0,93
НЧ-2(2)_жидкость	2,23	0,96
МОНГГ-2(1)_порошок	110,7	14,04
МОНГГ-2(2)_порошок	110,7	14,71
МОНГГ-2(1)	0,69	0,160
МОНГГ-2(2)	0,48	0,174

Таб. 5.3. Материалы, стабилизированные при помощи ПАВ с агентом ЦИБ

образец	Коэрцитивная сила (Э)	Намагниченность (emu/g)
НЧ-3(1)_жидкость	1,48	1,01
НЧ-3(2)_жидкость	1,22	0,78
МОНГГ-3(1)_порошок	110,7	13,23
МОНГГ-3(2)_порошок	106,91	14,61
МОНГГ-3(1)	0,69	0,160
МОНГГ-3(2)	0,48	0,174

У образцов, стабилизированных при помощи ПАВ, магнитный момент суперпарамагнитной фракции больше, (а, следовательно, больше и ее эффективный объем), чем у образцов, стабилизированных за счет электростатического отталкивания, что указывает на лучшую стабилизацию НЧ магнетита олигомерными цепями ПАК.

Что касается магнитных жидкостей (рис. 23), то разница в значениях намагниченности (таб. 5.4) при максимальном по напряженности приложенном магнитном поле, может быть связана с различием распределений НЧ по размерам в исследуемых образцах или изменением их исходного фазового состава. Если частицы недостаточно стабилизированы, то результатом станет частичное окисление в водной среде поверхности магнетита до гематита, обладающего существенно меньшей намагниченностью свойствами, следовательно, намагниченность частиц будет меньше, что и наблюдали в эксперименте. На рис. 24, рис. 25 и рис. 26 приведены полевые зависимости намагниченности отдельно для каждого образца магнитной жидкости.

Таб. 5.4. Магнитные жидкости (в скобках указаны пробы одного и того же образца):

образец	Коэрцитивная сила, Э	Намагниченность (emu/g)
НЧ-1(1)	1,29	0,32
НЧ-1(2)	1,45	0,56
НЧ-2(1)	0,93	0,93
НЧ-2(2)	2,23	0,96
НЧ-3(1)	1,48	1,01
НЧ-3(2)	1,22	0,78

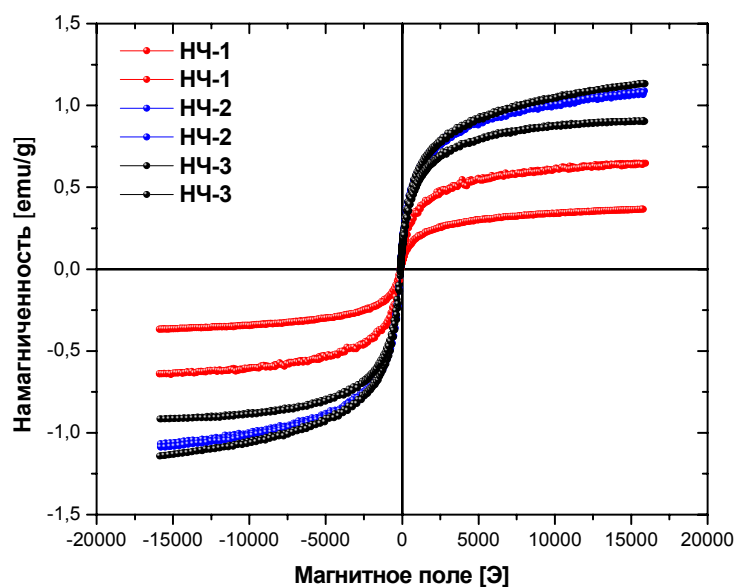


Рис. 23. Полевые зависимости намагниченности магнитных жидкостей в максимальном поле 16 кЭ

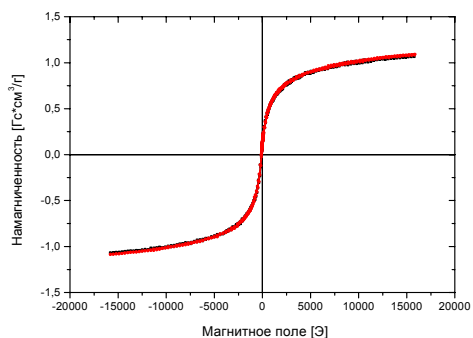


Рис. 24. Полевая зависимость намагниченности магнитных жидкостей НЧ-2 в максимальном поле 16 кЭ

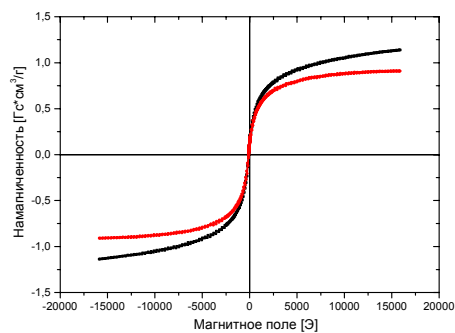


Рис. 25. Полевые зависимости намагниченности магнитных жидкостей НЧ-3 в максимальном поле 16 кЭ

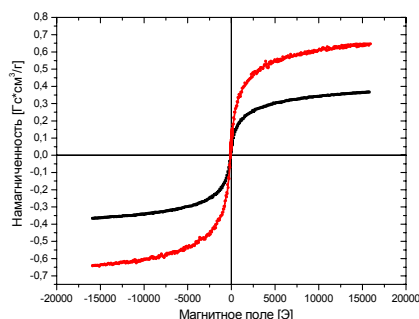


Рис. 26. Полевые зависимости намагниченности магнитных жидкостей НЧ-1 в максимальном поле 16 кЭ

В случае высушенных МОНГГ (рис. 27) (таб. 5.5), намагниченность образцов, стабилизированных при помощи электростатического отталкивания (рис. 30), была в два раза больше, чем у образцов, стабилизированных при помощи ПАВ (рис. 28 и рис. 29), хотя частицы меньшего размера намагничиваются труднее, чем более крупные. Это может означать, что при сушке НЧ первого типа слипаются, действие электростатического стабилизирующего фактора ослабевает, в то время как эффективность полимерного стабилизатора не чувствительна к удалению воды и защитный слой на НЧ остается неизменным. Коэрцитивная сила мало отличается внутри каждой серии образцов и не зависит от способа стабилизации НЧ. Отличие в значениях коэрцитивной силы между дисперсиями и их высушенными аналогами вызвано тем, что в водной среде частицы могут вращаться относительно поля, причем изменение ориентации магнитного момента может происходить в любом поле, а в высушенном состоянии изменение ориентации магнитного момента происходит только за счет перемагничивания частиц и коэрцитивность определяется анизотропией материала частиц.

Таб. 5.5. Высушенные магнитные гели (В скобках указаны пробы одного и того же образца):

образец	Коэрцитивная сила, Э	Намагниченность (emu/g)
МОНГГ-1(1)	114,6	27,45
МОНГГ-1(2)	133,6	31,35
МОНГГ-2(1)	110,7	14,04
МОНГГ-2(2)	110,7	14,71
МОНГГ-3(1)	110,7	13,23
МОНГГ-3(2)	106,9	14,61

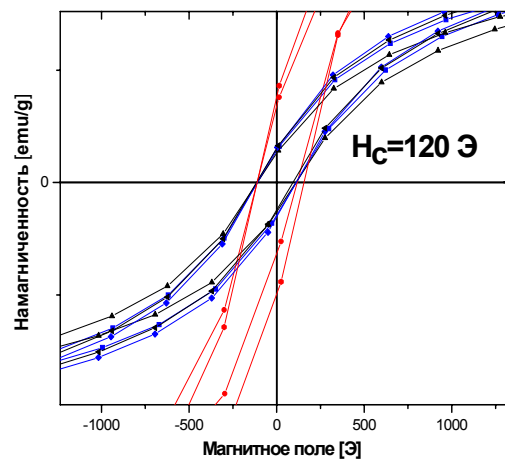
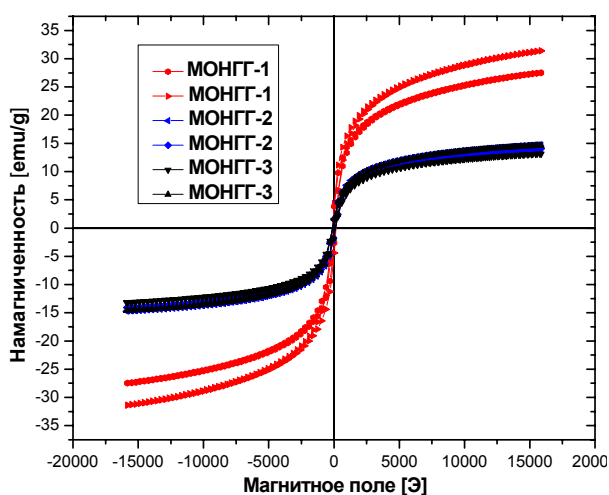


Рис. 27. Полевые зависимости намагниченности высушенных феррогелей в максимальном поле 16 кЭ

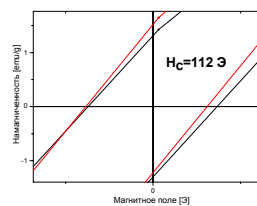
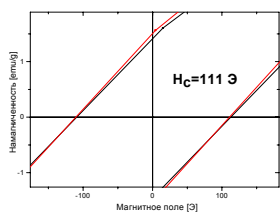
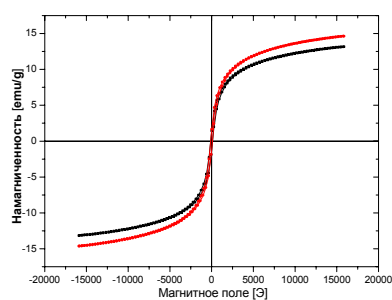
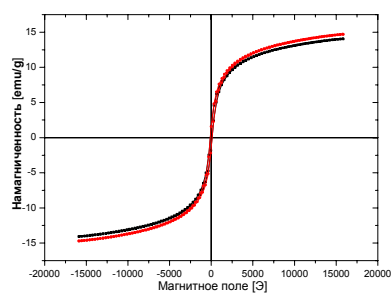


Рис. 28. Полевые зависимости намагниченности высушенного феррогеля МОНГГ-2 в максимальном поле 16 кЭ

Рис. 29. Полевые зависимости намагниченности высушенного феррогеля МОНГГ-3 в максимальном поле 16 кЭ

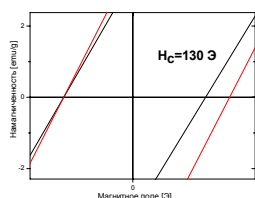
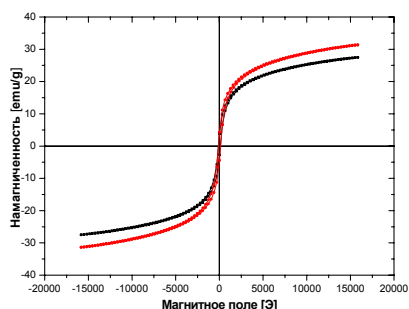


Рис. 30. Полевые зависимости намагниченности высушенного феррогеля МОНГГ-1 в максимальном поле 16 кЭ

Значения намагниченности отличаются у нативных образцов и у соответствующих водных дисперсий НЧ магнетита; они почти в 7 раз меньше. Это следствие разницы концентраций НЧ в образцах гелей (0.5 мас. %) и в водных дисперсиях (3 мас. %). Однако, количественные данные о намагниченности МОНГГ-1 и дисперсии НЧ-1 практически совпадают. МОНГГ с включенными НЧ-1 показывает намагниченность бóльшую (почти в 2 раза), чем МОНГГ с НЧ-2 и НЧ-3, графики для соответствующих им магнитных жидкостей (рис. 24 и 25) располагаются в обратном порядке. Из этого следует, что тип стабилизации НЧ является фактором, более влияющим на их намагниченность и свойства ОНГГ, чем размер НЧ и их концентрация.

В следующей таблице (таб. 5.6) представлены сводные результаты для нативных магнитных гелей. В скобках указаны пробы одного и того же образца, значения которых позволяют увидеть степень неоднородности материала.

Таб. 5.6. Магнитные гели

образец	Коэрцитивная сила, Э	Намагниченность (emu/g)
МОНГГ-1(1)	1,0	0,32
МОНГГ-1(2)	1,1	0,30
МОНГГ-2(1)	0,0	0,10
МОНГГ-2(2)	2,0	0,13
МОНГГ-3(1)	0,7	0,16
МОНГГ-3(2)	0,5	0,17

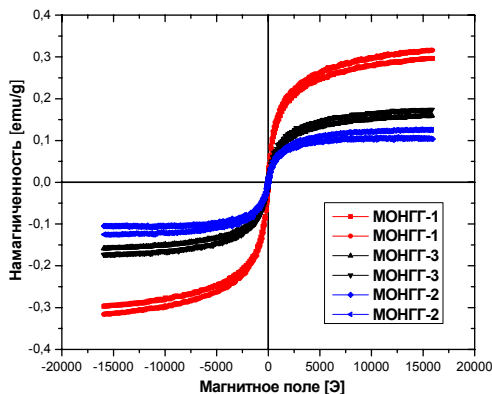


Рис. 31. Полевые зависимости намагниченности феррогелей в максимальном поле 16 кЭ

Последовательность зависимостей, представленных на рис. 31, может быть вызвана рядом причин. Предположим, что при формировании МОНГГ-1 происходит укрупнение НЧ-1, за счет чего увеличивается намагниченность образца. Однако, коэрцитивная сила для МОНГГ-1 не сильно отличается от данных для соответствующей магнитной жидкости (табл. 5.1). Это означает отсутствие процессов агрегации НЧ при формировании МОНГГ. Другой вариант, НЧ-1 могут практически свободно вращаться в МОНГГ, выстраиваясь по направлению приложенного магнитного поля. Но гибридный гель обладает достаточной плотностью, чтобы ограничить свободное вращение НЧ внутри стенок геля, и будет еще сильнее влиять на НЧ, если они встроены в саму сетку геля. Значит, наблюдаемые отличия возможны лишь в случае, когда НЧ-1 не зафиксированы в стенках геля, а частицы типов НЧ-2 и НЧ-3, напротив структурированы в сетке МОНГГ. Поэтому вполне вероятным будет предположение об отличии строения сетки геля МОНГГ-1 от МОНГГ-2 и МОНГГ-3, что тогда должно будет проявиться и в других свойствах. На рис. 32, рис. 33 и рис. 34 представлены полевые зависимости намагниченностей для каждого из образцов нативных магнитных гелей в отдельности.

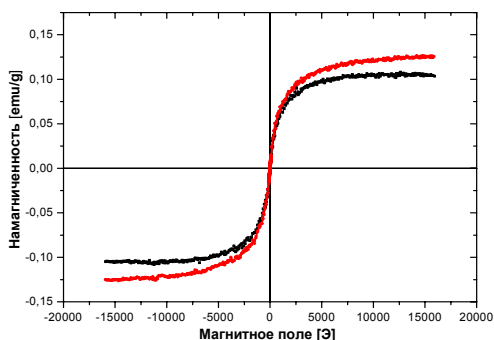


Рис. 32. Полевые зависимости намагниченности феррогелей МОНГГ-2 в

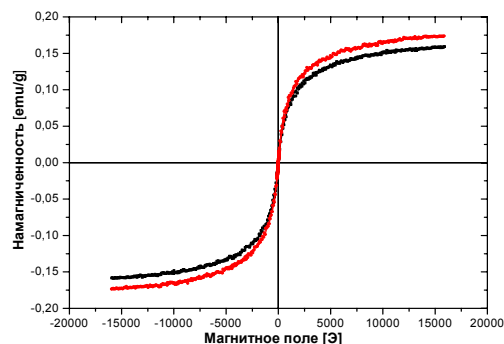


Рис. 33. Полевые зависимости намагниченности феррогелей МОНГГ-3 в

максимальном поле 16 кЭ
Измерения намагниченности проводились с различными скоростями изменения

максимальном поле 16 кЭ

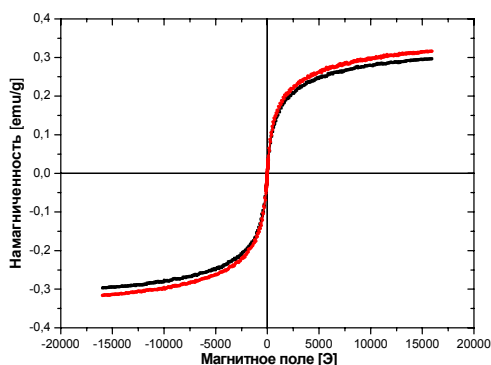


Рис. 34. Полевые зависимости намагниченности феррогелей МОНГГ-1 в максимальном поле 16 кЭ

поля на разных участках петель гистерезиса. В связи с этим, наличие коэрцитивной силы в магнитных жидкостях и гелях может быть связано с механическими релаксационными процессами частиц в геле/жидкости во внешнем магнитном поле. Коэрцитивная сила в высушенном геле, стабилизированном за счет фактора электростатического отталкивания (120 Э) больше, чем коэрцитивная сила в высушенном геле, стабилизированном за счет ПАВ (110 Э).

Из графиков видно, что все образцы обладают суперпарамагнитным поведением, кривые не достигают полного насыщения. Это говорит о том, что в образцах присутствует фракция малых НЧ (являющихся суперпарамагнитными в силу своего размера), магнитные моменты которых труднее остальных выстраиваются параллельно магнитному полю.

Фактор дисперсионной среды в феррожидкостях. Результаты измерений (рис. 35) (таб. 5.6) показывают, что использование различных несущих жидкостей при изготовлении материалов влияет на их намагниченность.

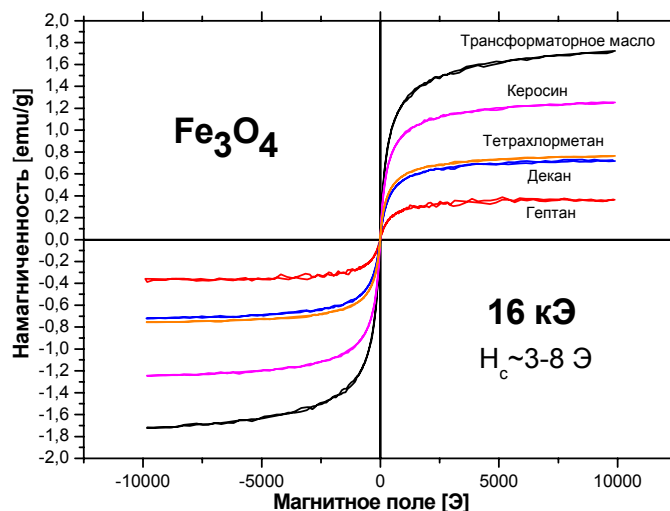


Рис. 35. Намагниченность ФЖ с различными несущими жидкостями при комнатной температуре.

Намагниченность жидкостей, с несущей жидкостью №1.Т.М. (трансформаторное масло), больше ($\approx 1,768$ emu/g), чем намагниченность остальных жидкостей ($\approx 0,4$ и $1,4$ emu/g). Наименьшей намагниченностью обладает магнитная жидкость №2.Гептан ($\approx 0,305$). Следует отметить, что для образцов №3 и №2 значения намагниченностей, полученные на этих двух образцах, отличаются в 2 - 4 раза, это может свидетельствовать как о большой неоднородности соответствующих жидкостей, так и о погрешностях определения массы этих образцов. Измерения намагниченности проводились с различными скоростями изменения поля на разных участках петель гистерезиса. В связи с этим, наличие коэрцитивной силы в магнитных жидкостях может быть связано с механическими релаксационными процессами частиц в жидкости во внешнем магнитном поле. Наибольшей коэрцитивной силой обладает образец №5.Гептан ($\approx 5,063$), наименьшей – №1.Т.М ($\approx 0,012$), что скорее всего связано с неоднородностью распределения частиц в данном материале. Также был проведен анализ восприимчивости магнитных жидкостей в больших полях. Наибольшей восприимчивостью обладает образец №1.Т.М. ($\approx 2,63E-05$), наименьшей - №4.Декан ($\approx 3,51E-06$). Соответствующее различие может объясняться как наличием больших кластеров в образце №1 по сравнению с остальными и, соответственно, наименьшей кластеризацией магнитных частиц в образце №3. Наибольшим полем насыщения характеризуется образец №2 ($\approx 5,1$ кЭ), наименьшим - №5 ($\approx 2,83$ кЭ). Учитывая, что размеры всех образцов примерно одинаковые, то величина поля насыщения должна быть пропорциональна намагниченности насыщения магнитной жидкости, находящейся в образце. Поэтому можно предположить, что наибольшей намагниченностью насыщения обладают образцы

№2 и №1, а образец №2 – обладает наименьшей намагниченностью насыщения. Вызывает удивление несоответствие значения поля насыщения измеренному значению намагниченности в образце №3. Сводные данные по всем образцам приведены в таблице:

Таб. 5.6. Сводные данные по образцам с различными дисперсионными средами

Тип несущей жидкости	I [emu/g], (m [g])	H _c [Э]	χ	Поле насыщения [кЭ]
1. Т.М.	1,768 (0,8)	0,61	2,63E-05	4.4
2. Керосин	1,479 (0,6)	4,031	1,67E-05	5.1
3. ССl ₄	1,437 (1,1)	4,383	1,03E-05	3.17
4. Декан	0,384 (2,4)	4,806	3,51E-06	4.66
5. Гептан	0,468 (1,3)	5,063	5,93E-06	2.83

На следующих графиках (рис. 36, рис. 37) представлены зависимости намагниченности насыщения ФЖ от вязкости ФЖ и полуширины восприимчивости ФЖ от плотности несущей жидкости при комнатной температуре. Значения вязкостей и плотностей

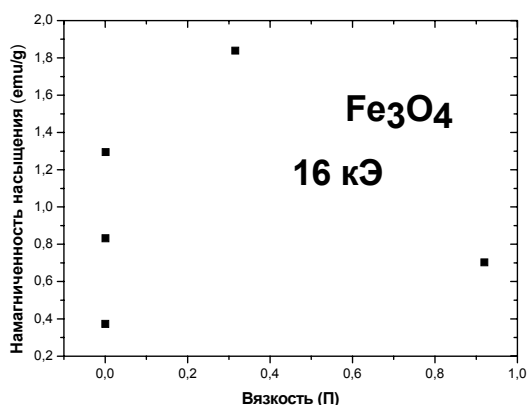


Рис. 36. Зависимость намагниченности ФЖ насыщения от вязкости дисперсионной среды

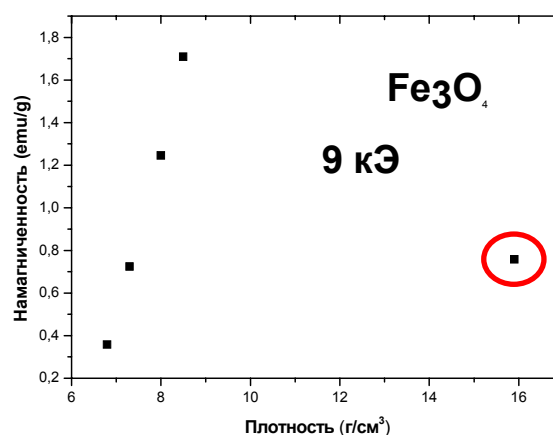


Рис. 37. Зависимость намагниченности ФЖ на основе магнетита от плотности дисперсионной среды при комнатной температуре.

Данные результаты (рис. 36) говорят об отсутствии корреляции намагниченности ФЖ и вязкостью несущей жидкости полученных образцов (массовая концентрация магнитного наполнителя - 5%). Однако наблюдается некоторая зависимость намагниченности ФЖ от плотности несущей жидкости (рис. 37) за исключением образца на основе тетрахлорметана. Возможно, данный факт связан со сложностью синтеза ФЖ, которая проявляется в его неоднородности.

Фактор концентрации магнитных частиц в феррожидкости. На втором этапе исследования ФЖ на основе керосина и магнетита изучался характер влияния массовой концентрации магнитного наполнителя на магнитные свойства материала. Диапазон массовой концентрации составлял 0,1% - 25%. Измерения проводились при комнатной температуре и при низких температурах. Измерение температурных зависимостей намагниченностей проводился в диапазоне температур 80 К – 300 К.

На рис. 38 представлены характерные гистерезисные кривые для серии образцов ФЖ на основе керосина и магнетита с различным массовым содержанием частиц, измеренные при комнатной температуре. Максимальной намагниченностью обладает образец с массовой концентрацией магнетита 25%, минимальной – 0,1%. Намагниченность насыщения образца с концентрацией 25% отличается от намагниченности насыщения образца с концентрацией 0,1% в 15 раз. Козэрцитивная сила во всей серии образцов не обнаруживается. Полевые зависимости намагниченностей при температуре 80 К представлены на рис. 39. Сравнив результаты, показанные на рис. 38 и рис. 39, можно заметить некоторое уменьшение намагниченностей насыщения образцов с низкой концентрацией магнетита и увеличение намагниченностей образцов с высокой концентрацией магнетита.

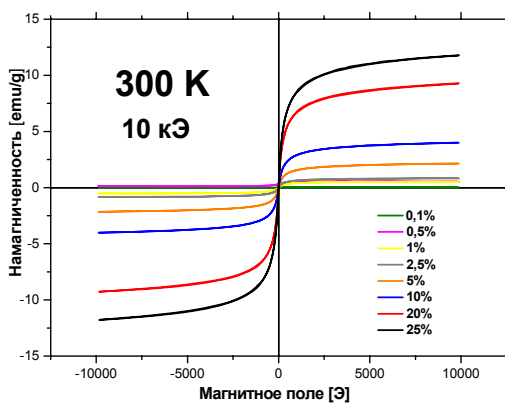


Рис. 38. Полевые зависимости намагниченностей ФЖ на основе магнетита и керосина с разным содержанием магнетита при комнатной температуре

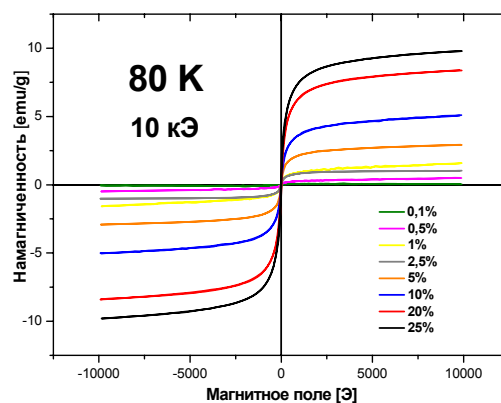


Рис. 39. Полевые зависимости намагниченностей ФЖ на основе магнетита и керосина с разным содержанием магнетита при температуре 80 К

Температурный ход намагниченностей образцов в магнитном поле 6 кЭ показан на рис. 40. Самой высокой намагниченностью на всем температурном диапазоне обладает образец с концентрацией 25%, самой низкой – 0,5%, кривые образцов с концентрацией 1% и 2,5% показали наибольшее сходство в среднем значении намагниченностей. Температурные зависимости ФЖ с высокой концентрацией имеют наиболее плавный

характер, далее с уменьшением концентрации характер кривых принимает более сложный вид. С увеличением концентрации нелинейности на кривых проявляются при больших температурах. Данные нелинейности можно связать с процессом оттаивания ФЖ.

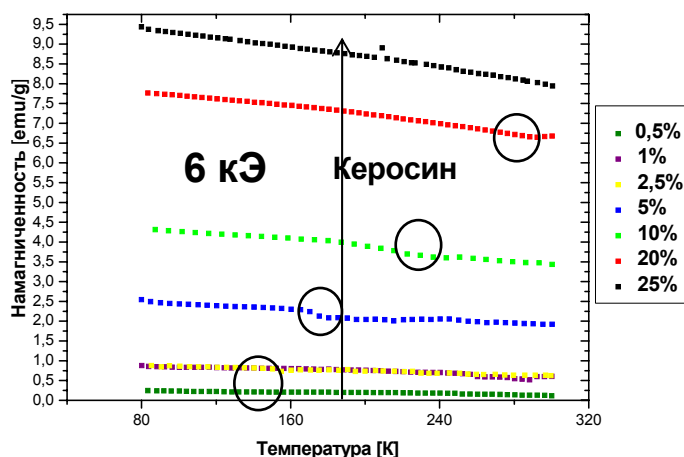


Рис. 40. Температурные зависимости намагниченностей ФЖ на основе магнетита и керосина с отличием в содержании магнетита

С увеличением концентрации НЧ, возрастает влияние взаимодействия частиц на свойства материала. В зависимости от концентрации магнитного наполнителя меняются и свойства несущей жидкости, и поверхностно-активных веществ. Таким образом, при изменении концентрации может изменяться температура фазового перехода в системе, что и наблюдается на рис. 40 (предполагаемый фазовый переход выделен сплошными черными линиями).

На основе вышеперечисленных результатов измерений была построена концентрационная зависимость намагниченностей ФЖ при температурах 100 К и 300 К (рис. 41). Для концентраций 2,5% - 25% зависимость принимает линейный характер. Увеличение разности между намагниченностью при температурах 100 К и 300 К с концентрацией связано с увеличением взаимодействия между частицами, одной из причин данного эффекта может являться возникновение сложных микроструктур в ФЖ.

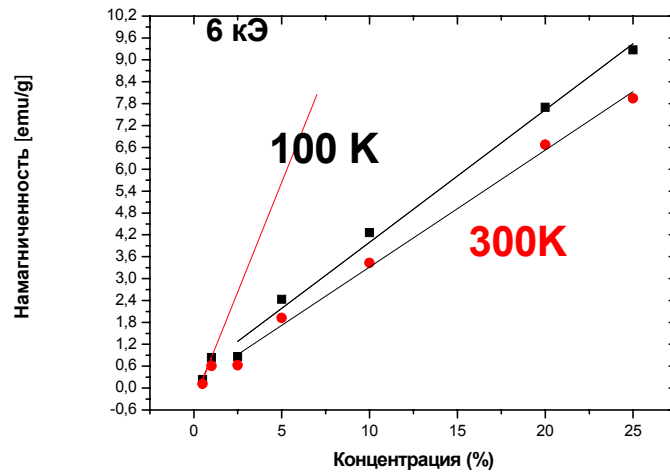


Рис. 41. Концентрационные зависимости намагниченностей ФЖ на основе магнетита и керосина при температурах 100 К и 300 К

Был произведен расчет расстояний между частицами в зависимости от массовой концентрации частиц, результат которого можно увидеть на рис. 42.

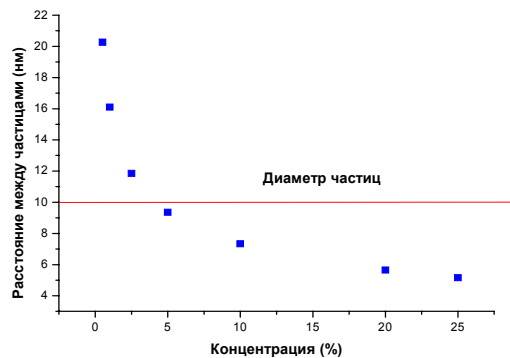


Рис. 42. Изменение расстояния между частицами с концентрацией.

Для концентраций, в которых расстояние между частицами больше диаметра частиц, (точки выше линии диаметра частиц на рис. 42) т.е. в случае, когда взаимодействие между ними слабое, наблюдается линейная зависимость, обозначенная на рис. 41 красной линией. При увеличении взаимодействия между частицами (точки ниже линии диаметра частиц на рис. 42) наблюдается линейные зависимости, обозначенные на рис. 41 черной линией.

Релаксация магнитного момента феррожидкости. Результаты исследований процессов релаксации намагниченностей образцов ФЖ, которые проводились при температурах 80 К и 300 К представлены на рис. 43. Время выключения поля составляло 1 -5 сек. Соответственно, релаксация, происшедшая за этот промежуток времени учтена не была.

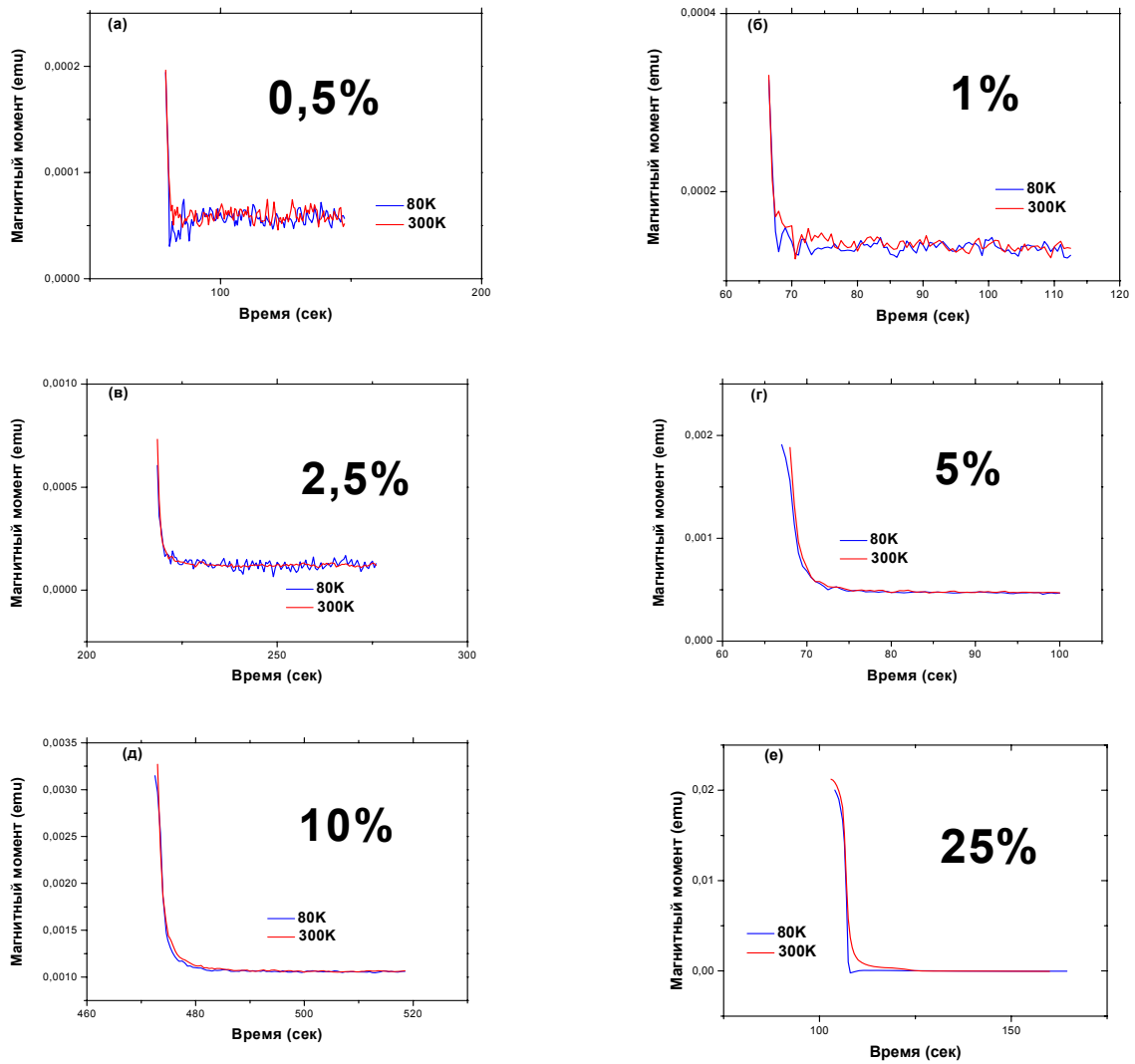


Рис. 43. Процесс релаксации магнитного момента ФЖ с обозначенным массовым процентным содержанием магнитных частиц

Релаксация в замороженном состоянии во всех образцах происходила быстрее, чем в жидком, однако в некоторых образцах в жидком состоянии наблюдается вклад броуновской релаксации, приводящий к увеличению времени релаксации. Данный эффект ярко выражен на рис. 43(е).

Основные результаты

Установлена взаимосвязь между способами стабилизации магнитных гелей и их магнитными характеристиками. Показано, что способ стабилизации магнитных частиц в ФЖ и ФГ оказывает значительное влияние на магнитные свойства ФЖ и ФГ.

Выявлены основные особенности зависимости магнитных свойств ФЖ от типа дисперсионных сред. Корреляция намагниченности ФЖ и вязкости несущей жидкости полученных образцов (массовая концентрация магнитного наполнителя - 5%) отсутствует. В то же время наблюдается некоторая зависимость намагниченности ФЖ от плотности несущей жидкости.

Показаны основные особенности температурных зависимостей намагниченностей ФЖ на основе керосина и магнетита с различным массовым содержанием частиц.

Для этой же серии образцов получен линейный характер зависимости намагниченности от концентрации ФЖ в диапазоне 0,5 - 25%. Показано, что данная зависимость отличается для образцов с концентрациями 0,5% - 5%, и для образцов 10% - 25%.

Получено, что релаксация этих образцов в замороженном состоянии во всех образцах происходила быстрее, чем в жидком, однако в некоторых образцах в жидком состоянии наблюдается вклад броуновской релаксации.

Список литературы

1. Kallio, Marke. The elastic and damping properties of magnetorheological elastomers. Espoo 2005
2. S Odenbach. Recent progress in magnetic fluid research *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) R1135–R1150
3. Ting-Yu Liu Magnetic-Sensitive Behavior of Intelligent Ferrogels for Controlled Release of Drug, *Langmuir* 22, 2006, 5974-5978
4. L.L. Lao Magnetic and hydrogel composite materials for hyperthermia applications *Journal of materials science: materials in medicine* 15 (2004) 1061-1064
5. Jean-Claude Bacri, Regine Perzynski, Magnetic liquids, *Endeavour, New Series, Volume* 12, No. 2. 1988.0180-932718
6. R.Y. Hong, Z.Q. Ren Rheological properties of water-based Fe_3O_4 ferrofluids, *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 5912 – 5924
7. Nidhi Andhariya, Bhupendra Chudasama. Field induced rotational viscosity of ferrofluid: Effect of capillary size and magnetic field direction, *Journal of Colloid and Interface Science* 323 (2008) 153–157
8. J. P. McTague: Magnetoviscosity of magnetic colloids. *J. Chem. Phys.*, vol.51, no.1 (1969)
9. W.F. Hall, S. N. Busenberg: Viscosity of magnetic suspension. *J. Chem. Phys.*, vol.51, no.1 (1969)
10. M. I. Shliomis: Effective viscosity of magnetic suspensions. *Soviet Phys. JETP*, vol.34, no.6 (1972)
11. P. Fannin: Magnetic spectroscopy as an aide in understanding magnetic fluids. Springer LNP this issue (Berlin, New York 2002)
12. O. Ambacher, S. Odenbach, K. Stierstadt: Rotational viscosity in ferrofluids. *Z. Phys. B-Condensed matter*, vol.86 (1992)
13. S. Odenbach: Magnetoviscous effects in ferrofluids. Springer LNP m71 (Berlin, New York 2002)
14. Shliomis, M. I., Morozov, K. I. Negative viscosity of ferrofluid under alternating magnetic field. *Physical Fluids*. 6, 8 p.2855. (1994)
15. Bacri, J. C., Perzynski, R., Shliomis, M. I., Burde, G, I. Negative viscosity Effect in a Magnetic Fluid. *Physical Review Letters*, 75, 11 p. 2128. (1995)

16. Hong et al Ordered structures in Fe_3O_4 kerosene-based ferrofluids J. Appl. Phys., Vol. 81, No. 8, 15 April 1997
17. Massart R. Magnetic fluids and process for obtaining them. US Patent 4329241, 1982

Список публикаций по теме дипломной работы

Тезисы конференций и школ:

1. И.В. Деменцова, М.Ф. Хайруллин, А.С. Семисалова, Н.С. Перов «Новые возможности в использовании «умных» магнитоуправляемых материалов». XLVI Школа ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния <http://lns.pnpi.spb.ru/media/fks2012/FKS-2012.pdf>, 2012
2. Деменцова И.В. «Исследование магнитных свойств ферромагнитных гелей» Научная конференция "ЛОМОНОСОВ" http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/structure_26_1879.htm, 2012
3. И.В. Деменцова, А.С. Семисалова, Н.С. Перов, И.В. Бакеева, Е.А. Егорова «Зависимость магнитных характеристик магнитоологических материалов на основе Fe_3O_4 от способа стабилизации наполнителя» XXII Международная конференция Новое в Магнетизме и Магнитных Материалах http://nmnm.phys.msu.ru/nmnm22/download/01_newmaterials1.pdf
4. I.V. Dementsova, A.S. Semisalova, N.S. Perov, I.V. Bakeeva, E.A. Egorova «Magnetorheological materials with nanoparticles of magnetite» International Baltic School on solid state and magnetism phenomena http://www.kantiana.ru/innopark/nano_material/baltic_school/BS2012_Abstracts_en+.pdf, 2012
5. Деменцова И.В. «Особенности ферромагнитной жидкости на основе магнетита» Научная конференция "ЛОМОНОСОВ" http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_26_2288.htm, 2013
6. N.S. Perov, I.V. Dementsova, A.S. Semisalova, A.G. Muradova, E.V. Yurtov «Peculiarities of magnetic properties of magnetic fluids» Abstracts of Donostia International Conference on Nanoscaled Magnetism and Applications (DICNMA 2013) в сборнике [Abstracts of Donostia International Conference on Nanoscaled Magnetism and Applications \(DICNMA 2013\)](#), место издания Donostia San Sebastian, Spain, тезисы, с. 167-167

Статья:

И.В. Бакеева, Е.А. Егорова, Н.С. Перов, И.В. Деменцова, Е.В. Черникова, В.П. Зубов «Магниточувствительные органо-неорганические гибридные гидрогели» - направлена в журнал «Высокомолекулярные соединения».