

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035236**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.05.19

(21) Номер заявки
201900019

(22) Дата подачи заявки
2018.11.23

(51) Int. Cl. **H01F 1/28** (2006.01)
H01F 1/44 (2006.01)
C01G 49/08 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ В НЕПОЛЯРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

(43) **2020.05.18**

(96) **2018/ЕА/0095 (ВУ) 2018.11.23**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**УЧРЕЖДЕНИЕ БЕЛОРУССКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА "НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ" (НИИ
ФХП БГУ) (ВУ)**

(56) SU-833545
RU-2016128390
FR-2209989
CA-1045806
DE-2533714

(72) Изобретатель:
**Воробьева Светлана Александровна,
Пасынок Ирина Дмитриевна (ВУ)**

(57) Изобретение относится к области получения магнитных жидкостей, которые могут использоваться в качестве магнитожидкостных уплотнителей и демпферов, смазочных материалов, датчиков и элементов систем автоматизации, носителей для направленной транспортировки лекарств, средств лечебной диагностики. Задачей изобретения является разработка способа получения магнитной жидкости на основе металлического железа в неполярном растворителе, позволяющего сократить время получения магнитной жидкости и уменьшить окисление магнитных наночастиц. Поставленная задача достигается тем, что в способе получения железосодержащей магнитной жидкости в неполярном растворителе, заключающемся в химическом осаждении высокодисперсного металлического железа восстановлением соли железа борогидридом натрия в водном растворе и промывку осадка дистиллированной водой, осадок промывают дистиллированной водой до pH 8, затем отделяют его фильтрованием, к влажному осадку добавляют хлороформ, полученную суспензию помещают на постоянный магнит, верхний водный слой образовавшейся двухфазной системы сливают, к суспензии осадка в хлороформе добавляют поверхностно-активное вещество, полученную смесь нагревают до 90°C для отделения воды и хлороформа и разбавляют неполярным растворителем.

035236 B1

035236 B1

Изобретение относится к области получения магнитных жидкостей, которые могут использоваться в качестве магнитожидкостных уплотнителей и демпферов, смазочных материалов, датчиков и элементов систем автоматизации, носителей для направленной транспортировки лекарств, средств лечебной диагностики.

Известны способы получения магнитных жидкостей в предельных углеводородах (октане, гексане, минеральном масле, смазочных материалах), заключающиеся в пептизации магнитных металлов или ферритов, полученных химическим осаждением из растворов или физическими методами в органической среде в присутствии поверхностно-активных веществ, обеспечивающих замещение воды на органическую среду, что приводит к гидрофобизации поверхности магнитных наночастиц и позволяет получать седиментационно устойчивые магнитные жидкости [1-3].

Недостатком известных способов является сложность проведения пептизации магнитных наночастиц и, как следствие, низкая седиментационная устойчивость получаемых магнитных жидкостей. Кроме того, существенным недостатком известных способов получения магнитных жидкостей является длительность процесса пептизации, что приводит к окислению магнитных, особенно металлических, наночастиц и ухудшению их магнитных свойств, имеющих принципиально важное значение для практических применений.

Наиболее близким к заявляемому техническому решению является выбранный в качестве прототипа способ получения магнитных жидкостей на основе магнетита, включающий следующие стадии: химическое осаждение магнитных наночастиц из водных растворов, отмывку осадка, пептизацию магнитных наночастиц в органической среде в присутствии поверхностно-активных веществ, центрифугирование полученной магнитной суспензии для отделения крупных магнитных частиц [3]. Недостатком прототипа является длительность процесса пептизации магнитных наночастиц в органической среде, что приводит к окислению магнитных, особенно металлических наночастиц.

Задачей изобретения является разработка способа получения магнитной жидкости на основе металлического железа в неполярном растворителе, позволяющего сократить время получения магнитной жидкости и уменьшить окисление магнитных наночастиц.

Поставленная задача достигается тем, что в способе получения железосодержащей магнитной жидкости в неполярном растворителе, заключающемся в химическом осаждении высокодисперсного металлического железа восстановлением соли железа борогидридом натрия в водном растворе и промывку осадка дистиллированной водой, осадок промывают дистиллированной водой до pH 8, затем его отделяют фильтрованием, к влажному осадку добавляют хлороформ, полученную суспензию помещают на постоянный магнит, верхний водный слой образовавшейся двухфазной системы сливают, к суспензии осадка в хлороформе добавляют поверхностно-активное вещество, полученную смесь нагревают до 90°C для отделения воды и хлороформа и разбавляют неполярным растворителем.

В отличие от известных способов получения магнитных жидкостей, в заявляемом способе для предотвращения окисления к влажному осадку магнитных металлических наночастиц добавляется хлороформ, что приводит к образованию двухфазной системы вода (верхний слой)/хлороформ (нижний слой). При этом магнитные наночастицы локализуются в нижней органической (хлороформ) фазе, к которой после отделения верхнего водного слоя добавляется неполярный растворитель и поверхностно-активное вещество, которое локализуется на поверхности магнитных наночастиц, предотвращая их агрегирование и окисление. Для получения магнитной жидкости в неполярном растворителе остаточную воду, хлороформ и гексан испаряли при 90°C, после чего к магнитным наночастицам, стабилизированным поверхностно-активным веществом, добавляли неполярный растворитель (гексан, минеральное масло). Осадок наночастиц железа промывали до pH 8, т.к. при отмывке до pH 7 происходила пептизация осадка, что не позволяло получить в результате седиментационно устойчивую магнитную жидкость. Седиментационно устойчивая магнитная жидкость также не образуется и при отмывке осадка до pH 9. Анализ влияния температуры нагревания суспензии наночастиц железа для отделения воды и хлороформа показал, что оптимальной является температура 90°C. При перемешивании и нагревании суспензии частиц дисперсной фазы до 80°C время перемешивания увеличивается до 150 мин и общее время приготовления магнитной дисперсии составляет 205 мин. При перемешивании и нагревании суспензии до 95°C образуется дисперсия темно-коричневого цвета, что свидетельствует об окислении наночастиц железа.

Сущность изобретения поясняется фиг. 1-3, где на фиг. 1 приведена микрофотография наночастиц железа, выделенных из магнитной жидкости, полученной заявляемым способом, на фиг. 2 - рентгенограмма наночастиц железа, выделенных из магнитной жидкости, полученной заявляемым способом, на фиг. 3 для сравнения представлена рентгенограмма наночастиц железа, выделенных из магнитной жидкости, полученной в соответствии с прототипом.

Заявляемый способ иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. 4,2 г гептагидрата сульфата железа (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 50 мл дистиллированной воды, добавляли 2 капли концентрированной серной кислоты для предотвращения окисления ионов железа и нагревали до 70°C. К раствору гептагидрата сульфата железа (II) со скоростью 20 мл/мин добавляли 20 мл водного раствора восстановителя, содержащего 1,7 г борогидрида натрия NaBH_4 и 0,45 г гидроксида натрия NaOH . Образовавшуюся водную суспензию наночастиц железа дополнительно пере-

мешивали в течение 30 мин до прекращения газовой выделения и промывали декантацией до pH 8. Затем к полученной водной суспензии наночастиц железа добавляли 100 мл хлороформа и помещали смесь на постоянный магнит для ускорения оседания наночастиц железа. В результате образовывалась двухфазная система, состоящая из верхней водной фазы и нижней, представляющей собой суспензию наночастиц железа в хлороформе. Верхний водный слой сливали, к суспензии наночастиц железа в хлороформе приливали 0,2 мл олеиновой кислоты, смесь нагревали до 90°C и перемешивали в течение 1 ч, отделяющуюся воду сливали. После полного удаления воды и гидрофобизации наночастиц железа к полученному продукту добавляли неполярный растворитель (гексан, минеральное масло) в количестве, необходимом для получения магнитной жидкости заданной концентрации. В результате получается седиментационно устойчивая дисперсия черного цвета.

Пример 2. 4,2 г гептагидрата сульфата железа (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 50 мл дистиллированной воды, добавляли 2 капли концентрированной серной кислоты для предотвращения окисления ионов железа и нагревали до 70°C. К раствору гептагидрата сульфата железа (II) со скоростью 20 мл/мин добавляли 20 мл водного раствора восстановителя, содержащего 1,7 г борогидрида натрия NaBH_4 и 0,45 г гидроксида натрия NaOH . Образовавшуюся водную суспензию наночастиц железа дополнительно перемешивали в течение 30 мин до прекращения газовой выделения и промывали декантацией до pH 7. Затем к полученной водной суспензии наночастиц железа добавляли 100 мл хлороформа и помещали смесь на постоянный магнит для ускорения оседания наночастиц железа. В результате образовывалась двухфазная система, состоящая из верхней водной фазы и нижней, представляющей собой суспензию наночастиц железа в хлороформе. Верхний водный слой сливали, к суспензии наночастиц железа в хлороформе приливали 0,2 мл олеиновой кислоты, смесь нагревали до 90°C и перемешивали в течение 1 ч, отделяющуюся воду сливали. После полного удаления воды и гидрофобизации наночастиц железа к полученному продукту добавляли гексан в количестве, необходимом для получения магнитной жидкости заданной концентрации. В результате того, что при отмывке осадка до pH7 происходит пептизация осадка, устойчивая дисперсия наночастиц железа не образуется.

Пример 3. 4,2 г гептагидрата сульфата железа (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 50 мл дистиллированной воды, добавляли 2 капли концентрированной серной кислоты для предотвращения окисления ионов железа и нагревали до 70°C. К раствору гептагидрата сульфата железа (II) со скоростью 20 мл/мин добавляли 20 мл водного раствора восстановителя, содержащего 1,7 г борогидрида натрия NaBH_4 и 0,45 г гидроксида натрия NaOH . Образовавшуюся водную суспензию наночастиц железа дополнительно перемешивали в течение 30 мин до прекращения газовой выделения и промывали декантацией до pH 9. Затем к полученной водной суспензии наночастиц железа добавляли 100 мл хлороформа и помещали смесь на постоянный магнит для ускорения оседания наночастиц железа. В результате образовывалась двухфазная система, состоящая из верхней водной фазы и нижней, представляющей собой суспензию наночастиц железа в хлороформе. Верхний водный слой сливали, к суспензии наночастиц железа в хлороформе приливали 0,2 мл олеиновой кислоты, смесь нагревали до 90°C и перемешивали в течение 1 ч, отделяющуюся воду сливали. После полного удаления воды и гидрофобизации наночастиц железа к полученному продукту добавляли гексан в количестве, необходимом для получения магнитной жидкости заданной концентрации. В результате устойчивая дисперсия наночастиц железа в органическом растворителе не образуется.

Пример 4. 4,2 г гептагидрата сульфата железа (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 50 мл дистиллированной воды, добавляли 2 капли концентрированной серной кислоты для предотвращения окисления ионов железа и нагревали до 70°C. К раствору гептагидрата сульфата железа (II) со скоростью 20 мл/мин добавляли 20 мл водного раствора восстановителя, содержащего 1,7 г борогидрида натрия NaBH_4 и 0,45 г гидроксида натрия NaOH . Образовавшуюся водную суспензию наночастиц железа дополнительно перемешивали в течение 30 мин до прекращения газовой выделения и промывали декантацией до pH 8. Затем к полученной водной суспензии наночастиц железа добавляли 100 мл хлороформа и помещали смесь на постоянный магнит для ускорения оседания наночастиц железа. В результате образовывалась двухфазная система, состоящая из верхней водной фазы и нижней, представляющей собой суспензию наночастиц железа в хлороформе. Верхний водный слой сливали, к суспензии наночастиц железа в хлороформе приливали 0,2 мл олеиновой кислоты, смесь нагревали до 80°C и перемешивали в течение 1,5 ч, отделяющуюся воду сливали. После полного удаления воды и гидрофобизации наночастиц железа к полученному продукту добавляли гексан в количестве, необходимом для получения магнитной жидкости заданной концентрации. Перемешивание суспензии частиц магнитной фазы при нагревании до 80°C для отделения воды и хлороформа увеличивается до 150 мин и общее время приготовления магнитной дисперсии составляет 205 мин.

Пример 5. 4,2 г гептагидрата сульфата железа (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 50 мл дистиллированной воды, добавляли 2 капли концентрированной серной кислоты для предотвращения окисления ионов железа и нагревали до 70°C. К раствору гептагидрата сульфата железа (II) со скоростью 20 мл/мин добавляли 20 мл водного раствора восстановителя, содержащего 1,7 г борогидрида натрия NaBH_4 и 0,45 г гидроксида натрия NaOH . Образовавшуюся водную суспензию наночастиц железа дополнительно пере-

мешивали в течение 30 мин до прекращения газовой выделения и промывали декантацией до pH 8. Затем к полученной водной суспензии наночастиц железа добавляли 100 мл хлороформа и помещали смесь на постоянный магнит для ускорения оседания наночастиц железа. В результате образовывалась двухфазная система, состоящая из верхней водной фазы и нижней, представляющей собой суспензию наночастиц железа в хлороформе. Верхний водный слой сливали, к суспензии наночастиц железа в хлороформе приливали 0,2 мл олеиновой кислоты, смесь нагревали до 95°C и перемешивали в течение 1 ч, отделяющуюся воду сливали. После полного удаления воды и гидрофобизации наночастиц железа к полученному продукту добавляли гексан в количестве, необходимом для получения магнитной жидкости заданной концентрации. В результате образуется дисперсия темно-коричневого цвета, что свидетельствует об окислении наночастиц железа.

Для подтверждения фазового состава и размера частиц дисперсной фазы полученной магнитной жидкости синтезированные образцы исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Электронно-микроскопические исследования проводили на трансмиссионном электронном микроскопе LEO-906. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{CoK}\alpha$ -излучения в интервале углов $2\theta=6-85^\circ$.

В таблице приведены затраты времени на получение магнитной жидкости заявляемым способом и в соответствии с прототипом.

Таблица. Затраты времени на получение магнитных жидкостей в соответствии с прототипом и заявляемым способом (пример 1)

Стадия	Время, затраченное на выполнение стадий, мин	
	Известный (прототип)	Заявляемый
Химическое осаждение магнитных наночастиц из водных растворов	30 мин	30 мин
Отмывка осадка	25 мин	25 мин
Отделение осадка на фильтре	15 мин	15 мин
Добавление хлороформа и перемешивание	Стадия отсутствует	5 мин
Отделение суспензии частиц магнитной фазы в хлороформе	Стадия отсутствует	10 мин
Добавление раствора поверхностно-активного вещества к суспензии частиц магнитной фазы в хлороформе	Стадия отсутствует	1 мин
Перемешивание суспензии частиц магнитной фазы в смеси хлороформа и поверхностно-активного вещества	Стадия отсутствует	5 мин
Перемешивание суспензии частиц магнитной фазы при нагревании до 90°C для отделения воды и хлороформа	Стадия отсутствует	60 мин
Пептизация магнитных наночастиц в органической среде в присутствии поверхностно-активных веществ	120 мин	Стадия отсутствует
Затраты времени на получение магнитной жидкости	190 мин	150 мин

Сравнительный анализ затрат времени на получение магнитных жидкостей в соответствии с прототипом и заявляемым способом показал, что общее время получения магнитной жидкости на основе металлического железа в соответствии с заявляемым способом на 40 мин меньше времени, затраченного на получение аналогичной магнитной жидкости известным способом.

Анализ электронномикроскопических данных свидетельствует о том, что средний размер наночастиц железа составляет 54,0 нм.

Из анализа рентгенограммы наночастиц, выделенных из магнитной жидкости, полученной заявляемым способом в соответствии с примером 1, следует, что магнитная жидкость содержит наночастицы металлического железа, примеси продуктов окисления отсутствуют. Наночастицы, выделенные из магнитной жидкости, полученной в соответствии с прототипом, наряду с металлическим железом (47,7%) содержит оксид железа (52,3%).

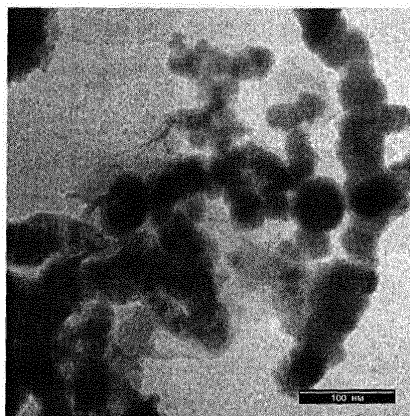
Таким образом, заявляемый способ позволяет получить магнитную жидкость на основе наночастиц металлического железа без примесей продуктов окисления, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа, и сократить время ее получения на 40 мин.

Источники информации:

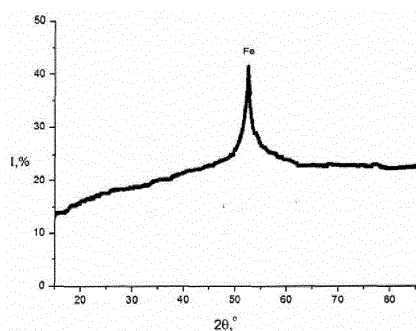
1. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости. М: Химия. 1989. С.14-21.
2. Блум Э.Я., Майоров М.М., Цеберс А.О. Магнитные жидкости. Рига: Зинатне. 1989. С.345-348.
3. Авторское свидетельство СССР № 833545. МКИ C01G 49/08, H01F 1/28, 30.05.1981.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

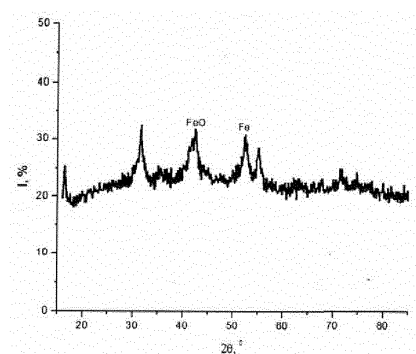
Способ получения железосодержащей магнитной жидкости в неполярном растворителе, включающий химическое осаждение высокодисперсного металлического железа восстановлением соли железа борогидридом натрия в водном растворе и промывку осадка дистиллированной водой, отличающийся тем, что осадок промывают до pH 8, затем его отделяют фильтрованием, к влажному осадку добавляют хлороформ, полученную суспензию помещают на постоянный магнит, верхний водный слой образовавшейся двухфазной системы сливают, к суспензии осадка в хлороформе добавляют поверхностно-активное вещество, полученную смесь нагревают до 90°C для отделения воды и хлороформа и разбавляют неполярным растворителем.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

