

无表面活性剂全氟聚醚基磁流体的开发研究

朱胜兰¹ 李莎莎¹ 邹伟^{1*} 杨虎¹ 颜杰¹ 李斌²

(1.四川理工学院化学工程学院,自贡 643000;2.中昊晨光化工研究院有限公司,自贡 643201)

摘要 通过巯基-烯烃的点击反应将全氟辛基乙烯接枝到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ 表面,得到一种可自分散到全氟聚醚油中的磁性纳米微粒,最终形成无表面活性剂的全氟聚醚基磁流体。采用傅里叶变换红外光谱仪、X 射线衍射仪、透射电镜和振动样品磁强计对所得磁性复合材料进行表征。并将此磁流体置于离心机中以 3000r/min 的转速,离心 10min,测定其稳定性。结果表明:最稳定磁流体的磁性微粒的合成条件为:反应温度 40℃,氨水用量 4.00mL, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=1.5:2$ (摩尔比),TEOS 用量 3.00mL,3-巯基丙基三甲氧基硅烷用量 1.00mL。用该磁性微粒配制的磁流体在离心条件下无明显分层现象,稳定性最高。

关键词 点击反应,全氟辛基乙烯,磁流体,稳定性

Research on surfactant-free perfluoropolyether based magnetic fluid

Zhu Shenglan¹ Li Shasha¹ Zou Wei¹ Yang Hu¹ Yan Jie¹ Li Bin²

(1.Department of Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000; 2.Zhonghao Chengguang Research Institute of Chemical Industry, Zigong 643201)

Abstract The perfluorooctyl ethylene was grafted onto the surface of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ by the click reaction of mercapto-olefins to obtain a magnetic nanoparticle, which can self-dispersible into perfluoropolyether oil to form stable perfluoropolyether based magnetic fluid without surfactant added in. The obtained composites were characterized by fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, transmission electron microscope and vibrating sample magnetometer. To determine its stability, the magnetic fluid was centrifuged in a high centrifuge at a speed of 3000 r/min for 10min. The results showed that the modified magnetic particles in most stable magnetic fluid was synthesized at 40℃, with optional molar ratio of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=1.5:2$, about 3mL ammonia and TEOS was added in and 1.00mL trimethoxysilylpropanethiol was used.

Key words click reaction, perfluorooctyl ethylene, magnetic fluid, stability

磁流体是一种将表面包覆有表面活性剂的磁性纳米颗粒分散于载液中形成的稳定胶体体系^[1]。常规磁流体主要由磁性纳米颗粒、表面活性剂和载液三部分组成,其中磁性纳米颗粒的粒径通常小于 10nm,表面活性剂作为连接磁性颗粒和载液的中间体是一种具有不同极性端的两性物质,其一端可吸附在磁性纳米微粒的表面形成包覆层,另一端与载液亲和,均匀分散在载液中^[2-3]。因此磁流体既具有磁性纳米微粒的磁响应性,又具有载液的流动性,是一种新型的功能材料,可广泛应用于密封、研磨、阻尼、润滑、分离和生物医学等领域^[4-5]。目前国内外所研制的磁流体主要有不同基液的铁氧化物磁流

体,大多采用油酸、硅烷偶联剂、氟醚酸等物质作为表面活性剂对磁性纳米材料进行物理包覆改性,常用的载液有水、硅油、氟碳化合物、醇类等^[6-8]。但是这些磁流体的稳定性差,并不能应用于高温、高压、强氧化及腐蚀性的条件下。因此,制备分散性好、稳定性高的磁流体一直是研究过程中的难点^[9]。全氟聚醚油具有耐高低温、抗氧化性、抗腐蚀性、抗磨损性和热稳定性等特点,适用于各种极端条件下阀门、旋塞、轴承的润滑和密封^[10]。针对全氟聚醚油独特的物理化学性质,本研究设计了一种新型无表面活性剂的双组分氟醚油基磁流体。首先采用共沉淀法制备 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒,然后在磁性纳米颗粒的

基金项目:四川省青年科技创新研究团队项目(2017TD0012);四川理工学院精细化工助剂及表面活性剂四川省高效重点实验室项目(2014JXZ02);四川理工学院研究生创新基金(y2016010)

作者简介:朱胜兰(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为功能纳米材料。

联系人:邹伟(1982-),男,博士,讲师。

表面包覆一层 SiO_2 ,并用含巯基的硅烷偶联剂对其进行巯基功能化,最后利用巯基-烯烃的点击反应^[11],将全氟辛基乙烯接枝到 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH}$ 的表面,最终开发了一种能够稳定分散在全氟聚醚油中的磁性纳米复合材料,为磁流体润滑剂、密封件等的制备奠定了良好的基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

七水合硫酸亚铁(分析纯)、六水合三氯化铁(分析纯)、氨水(分析纯)、正硅酸四乙酯(TEOS,分析纯)、无水乙醇(化学纯),国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(K30,分析纯),成都市科龙化工试剂厂;3-巯基丙基三甲氧基硅烷(97%),北京百灵威科技有限公司;全氟辛基乙烯,四川西艾氟科技有限公司;K型全氟聚醚油,自贡中昊晨光化工研究院有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Frontier Near/Mid-IR Std 型),美国珀金埃尔默公司;X射线衍射仪(XRD, Bruker/D2 PHASER 型),德国布鲁克 AXE 公司;透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM 2100F 型),日本 JEOL 公司;振动样品磁强计(VSM, Model 7400 型),美国 LakeShore 公司;高速离心机(TG-19 型),四川蜀科仪器有限公司。

1.2 Fe_3O_4 的制备

将 15.00mL 蒸馏水和 15.00mL 氨水加入三口烧瓶中,在 40℃ 下机械搅拌 10min 后,加入 1g K30,继续搅拌 20min,最后加入 2:1.5(摩尔比,下同)的 FeCl_3 溶液(0.2mol/L)和 FeSO_4 溶液(0.1mol/L),保持搅拌 2h,冷却至室温后用磁铁吸附,倒出上层清液,再用无水乙醇清洗 2—3 次得到较高纯度的 Fe_3O_4 纳米微粒。

1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH}$ 微球的制备

将上述得到的 Fe_3O_4 粉末样加入 5:1(质量比)的无水乙醇和蒸馏水,超声至磁体分散均匀;搭好装置,机械搅拌加热 10min 后加入 4.00mL 氨水溶液,并加入适量 TEOS,搅拌 40min 后加入 3-巯基丙基三甲氧基硅烷,加热搅拌 1h。反应停止后,待其冷却至室温,用无水乙醇清洗数次;60℃ 真空干燥后备用。

1.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH} @$ 全氟烯烃纳米复合材料及磁流体的制备

取 0.20g 上述产品于单口烧瓶中,加入 20.00mL 无水乙醇,超声至磁体分散均匀,加入

1.50mL 全氟辛基乙烯,在机械搅拌状态下,用 60W 紫外灯照射 50min。其后用无水乙醇清洗产品 2—3 次,60℃ 下烘干后备用。称取 0.0729g 样品于离心管中,加入 1.00mL 全氟聚醚油,振荡摇匀,放入离心机,以 3000r/min 的转速,离心 10min,检查磁流体的稳定性。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

2.1.1 FT-IR 分析

采用 KBr 粉末压片的方式,测得 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH}$ 微球和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH} @$ 全氟烯烃复合磁性材料的 FT-IR 谱图,结果见图 1。

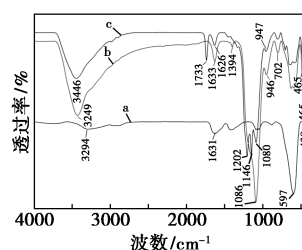


图1 Fe_3O_4 (a)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH}$ 微球(b)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH} @$ 全氟烯烃复合磁性材料(c)的 FT-IR 谱图

由图可知,597 cm^{-1} 处为 Fe—O 的伸缩振动峰,3294 和 1630.76 cm^{-1} 分别为 Fe_3O_4 表面—OH 的伸缩振动峰和弯曲振动峰。465 cm^{-1} 处为 Fe_3O_4 粒子 Fe—O 的振动峰。 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH}$ 微球和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH} @$ 全氟烯烃复合磁性材料在 1080 和 1086 cm^{-1} 处均有很强的红外吸收峰,为 Si—O—Si 的伸缩振动峰。3429 和 3446 cm^{-1} 处为 SiO_2 水解得到的一OH 伸缩振动峰,说明 SiO_2 已经包覆在 Fe_3O_4 表面。 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH}$ 微球在 1394 cm^{-1} 附近为—SH 的特征振动峰,而 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH} @$ 全氟烯烃复合磁性材料在此处的吸收峰明显减弱,且 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH}$ 微球有 1202 和 1146 cm^{-1} 的伸缩振动峰,为 C—F 的伸缩振动峰,说明—SH 已与全氟辛基乙烯反应,证明全氟辛基乙烯成功接枝到磁性材料表面。

2.1.2 XRD 分析

图 2 为 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH}$ 微球和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH} @$ 全氟烯烃复合磁性材料的 XRD 谱图。由图可知,3 个样品的 XRD 谱图相似,其中 6 个主峰分别出现在 $2\theta = 30.08^\circ$ 、 35.5° 、 43.2° 、 53.5° 、 57.1° 和 62.6° 处。分别对应 Fe_3O_4 立方尖晶石相的 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面(与

JCPDS Card No. 85-1436 相匹配)^[12]。由此说明合成的 Fe_3O_4 即使表面包覆了 SiO_2 以及进行了改性处理,其结晶性依然非常好。

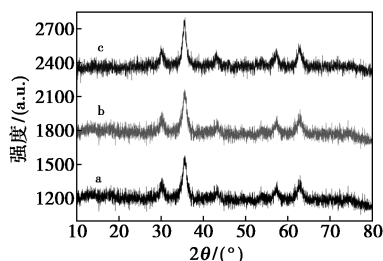


图 2 Fe_3O_4 (a)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH}$ 微球(b)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH}@$ 全氟烯烃复合磁性材料(c)的 XRD 谱图

2.1.3 TEM 分析

图 3 为 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH}$ 微球的 TEM 图。由图可知, Fe_3O_4 粒子基本上呈球状, 粒径约为 5nm 左右, 由于其粒径小, 以及各向异性的吸引, 使得纳米粒子容易产生团聚现象^[13]。 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH}$ 微球由于粒径过小所以在进行包覆的过程中容易形成多颗纳米粒子同时包覆的情况, 但总体来说, SiO_2 已经成功包覆在 Fe_3O_4 纳米粒子的表面。

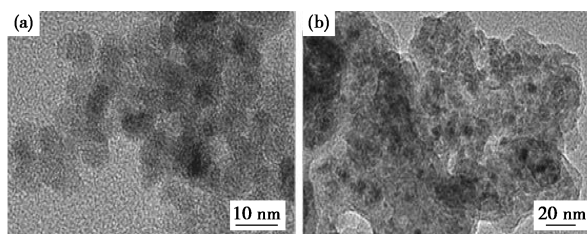


图 3 Fe_3O_4 (a)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH}$ 微球(b)的 TEM 图

2.1.4 VSM 分析

Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH}$ 微球和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH}@$ 全氟烯烃复合磁性材料的 VSM 曲线见图 4。计算可知, Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH}$ 微球和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH}@$ 全氟烯烃复合磁性材料的饱和磁化强度分别为 58.64emu/g、27.17emu/g 和

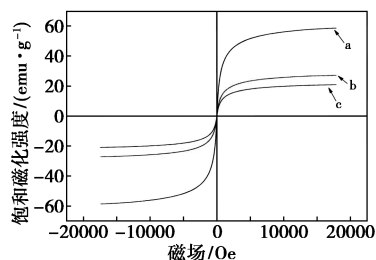


图 4 Fe_3O_4 (a)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH}$ 微球(b)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH}@$ 全氟烯烃复合磁性材料(c)的 VSM 曲线图

20.92emu/g, 呈现一个逐渐降低的趋势, 这主要是由于 SiO_2 包覆层以及表面接枝全氟烯烃的影响。由图可知, 3 种材料的剩磁和矫顽力都为零, 表现出良好的超顺磁性, 因此可以在外加磁场中快速分离。

2.2 氟基磁流体稳定性的测定

为得到新型磁流体的最佳制备条件, 探究了反应温度, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、TEOS 用量、3-巯基丙基三甲氧基硅烷用量和氨水用量等因素对磁流体稳定性的影响, 将 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH}@$ 全氟烯烃复合磁性材料按一定比例投入到氟基载液中, 经过高速离心后观察其稳定性。

2.2.1 反应温度及 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的影响

反应温度的变化对 Fe_3O_4 纳米粒子的粒径和磁性能会产生影响, 见图 5。随着温度的升高, Fe_3O_4 纳米粒子的粒径会减小, 磁响应能力也会增强^[14]。由图可知, 当温度为 40℃ 时其稳定性最好, 磁体分散均匀。由 Fe_3O_4 纳米粒子的反应方程式可知, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的理论比值为 1:2, 由于 Fe^{2+} 容易氧化成 Fe^{3+} , 所以实验过程中应控制 Fe^{2+} 适当过量, 而且 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 对纳米粒子的磁性能和粒径均有影响。由图还可知, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 为 1:1.75 以及 1:2 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH}@$ 全氟烯烃复合磁性材料均有明显的分层现象, 而 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1.5:2$ 时, 其分散性明显有所改善。

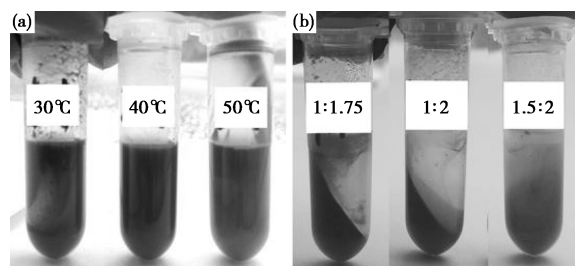


图 5 反应温度(a)及 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (b)对 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-SH}@$ 全氟烯烃复合磁性材料稳定性的影响

2.2.2 TEOS 用量及其包覆时间的影响

由于 Fe_3O_4 纳米粒子表面能较大, 因此加入 TEOS 能降低纳米粒子的表面能, 避免粒子之间的团聚, 增加 Fe_3O_4 纳米粒子的分散性, 从而提高磁流体的稳定性^[15]。TEOS 用量及其包覆时间对 SiO_2 包覆层的厚度及复合磁性材料磁响应能力的影响见图 6。由图 6(a)可知, 当 TEOS 用量逐渐增多时其分层现象越明显, 说明磁流体的稳定性越弱, 因此 TEOS 最佳用量为 3.00mL。同理, 由图 6(b)可知, 随着包覆时间的增加其复合材料的分散性越差, 包覆时间为 2h 时其磁流体稳定性最好。

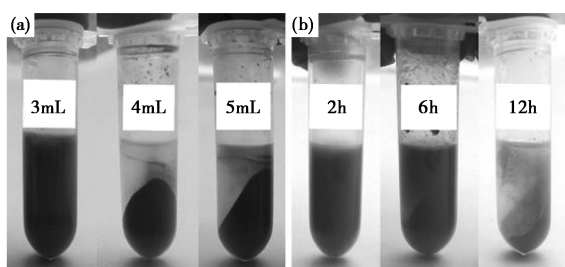


图 6 TEOS 用量(a)和其包覆时间(b)对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-SH}@ \text{全氟烯烃}$ 复合磁性材料稳定性的影响

2.2.3 3-巯基丙基三甲氧基硅烷用量及氨水用量的影响

含巯基的硅烷偶联剂加入既能够使得 Fe_3O_4 纳米磁性粒子的分散性提高,又可以使纳米磁性粒子通过表面的功能化基团与其他生物大分子相连接,从而提高磁流体的稳定性^[16]。3-巯基丙基三甲氧基硅烷用量及氨水用量对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-SH}@ \text{全氟烯烃}$ 复合磁性材料稳定性的影响见图 7。由图 7(a)可知,当 3-巯基丙基三甲氧基硅烷使用量过少或过多都会对磁流体的稳定性有所影响,当 3-巯基丙基三甲氧基硅烷过少时, Fe_3O_4 纳米粒子分散性差,导致磁流体稳定性差,当 3-巯基丙基三甲氧基硅烷过多时,其在 Fe_3O_4 表面进行多层吸附,进而导致了纳米磁性粒子粒径变大,磁流体稳定性降低,所以 3-巯基丙基三甲氧基硅烷最佳使用量为 1.00mL,此时磁流体稳定性较好。氨水的加入是为了控制体系的 pH。当体系在一定碱性条件时,产物的饱和磁化强度最高。体系中若氨水加入量不足,使得 TEOS 水解不充分,反应不完全, Fe_3O_4 纳米粒子的包覆不均匀,从而降低磁流体的稳定性;随着氨水用量的增加,pH 升高,纳米粒子的饱和磁化强度却会下降。这是因为碱性越大,实验过程中产生的晶核越多,导致磁性粒子的粒径增大,表面的磁含量降低,磁性越弱^[17]。由图 7(b)可知,当氨水用量较低或较高时其磁流体分散性较弱,当用量为 4.00mL 时其稳定性最好。

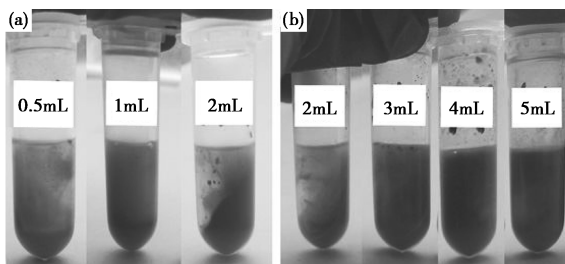


图 7 3-巯基丙基三甲氧基硅烷用量(a)及氨水用量(b)对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-SH}@ \text{全氟烯烃}$ 复合磁性材料稳定性的影响

2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-SH}@ \text{全氟烯烃}$ 复合磁性材料的流体行为分析

在磁场作用下改变其流体行为,是磁流体的基本特性,将 0.50g $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-SH}@ \text{全氟烯烃}$ 复合磁性材料直接分散在 K 型全氟聚醚油中,其迅速自发的形成稳定且均一的磁流体。将其放置于磁铁边上,见图 8。由图可知,磁流体整体偏向于磁铁方向,表明该流体具有磁定向流动能力。因此,得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-SH}@ \text{全氟烯烃}$ 复合磁性微粒在磁力密封和磁流控等领域具有广泛的应用前景。



图 8 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-SH}@ \text{全氟烯烃}$ 复合磁性材料在磁场作用下的流体行为示意图

3 结论

(1)对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-SH}@ \text{全氟烯烃}$ 复合磁性材料进行 FT-IR、XRD 和 TEM 表征,结果表明 SiO_2 成功包覆在 Fe_3O_4 纳米颗粒的表面,同时 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 的表面也成功接枝上了巯基和全氟辛基乙烯。

(2)实验表明反应温度 40°C ,氨水用量 4.00mL, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 为 1.5:2,TEOS 用量为 4.00mL,3-巯基丙基三甲氧基硅烷用量为 1.00mL,包覆时间 2h 的条件下制备的磁流体稳定性最好。

(3)通过对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-SH}$ 表面接枝全氟辛基乙烯,制得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-SH}@ \text{全氟烯烃}$ 复合磁性材料能够稳定分散在全氟聚醚油中,得到高性能的全氟聚醚基磁流体。

参考文献

- [1] 夏肆华.磁流体的制备及其性质研究[D].宁波:宁波大学,2011.
- [2] 韩调整,黄英,黄海舰.磁流体的制备及应用[J].材料开发与应用,2012,27(4):86-91,98.
- [3] 叶楠.弱碱性 Fe_3O_4 水基磁流体的制备与稳定机理研究[D].南昌:南昌大学,2013.
- [4] 叶荣昌,刘书进,高宏,等.磁流体制备技术的研究现状及其存在问题[J].机械工程材料,2003,27(3):33-34,50.
- [5] 韩会敏,李德才.磁流体制备技术的研究现状与发展方向[J].机械工程师,2007,14(2):25-27.

(下转第 165 页)