

热力学稳定全氟聚醚基磁流体的研制

黄宇祥¹ 朱胜兰¹ 张 鸣² 邹伟^{1*}

(1.四川轻化工大学化学工程学院,自贡 643000;2.中昊晨光化工研究院有限公司,自贡 643201)

摘 要 通过酰胺反应成功将全氟聚醚酰氟接枝到 SiO₂ 包覆的 Fe₃O₄ 表面,得到一种可自分散于全氟聚醚油的磁性微粒,最终制得了热力学稳定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、纳米粒度仪及振动样品磁强计对磁性复合材料结构及性能进行了表征。并将该全氟聚醚基磁流体置于离心机中离心,测定其稳定性。结果表明:在反应温度为 50℃,Fe²⁺/Fe³⁺=1.5:2(摩尔比),正硅酸四乙酯投加量为 1.00mL,反应时间 2h 时制备的磁流体具有最好的磁学性能,且在 4000r/min 的离心条件下也不发生分层,具有极高的稳定性。

关键词 磁流体,全氟聚醚,热力学稳定

Preparation of thermodynamical stable perfluoropolyether based magnetic fluid

Huang Yuxiang¹ Zhu Shenglan¹ Zhang Ming² Zou Wei¹

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

Abstract The perfluoropolyether acyl fluoride was grafted onto the surface of Fe₃O₄ coated with SiO₂ by amidation reaction to obtain a kind of magnetic particles,which can self-disperse in perfluoropolyether oil to form thermodynamical stable perfluoropolyether based magnetic fluid.The structure and properties of the magnetic fluid were characterized by fourier transform infrared spectroscopy,X-ray diffraction,transmission electron microscopy,particle analyzer and vibrating sample magnetometer.And for determining the stability of the magnetic fluid,it was centrifuged in a centrifuge.The results shown that the magnetic fluid with best magnetic property was synthesized at 50℃,with optional molar ratio of Fe²⁺/Fe³⁺=1.5:2,about 1.00mL TEOS was add in and reaction time of 2 hours.Meanwhile it was stable and without stratification,even under the centrifugal condition of 4000rpm.

Key words magnetic fluid,perfluoropolyether,thermodynamical stability

磁流体是固体磁性微粒稳定均匀地分散于载液中,同时具备了液体流动性与磁响应性的特殊性质的液体功能材料^[1]。因其既具有液体的流动性,又能通过外加磁场准确控制,被广泛地应用于机械^[2]、电子^[3]及生物医疗^[4]等领域。传统磁流体由磁性纳米微粒、表面活性剂和载液组成^[5],其中表面活性剂连接磁性纳米微粒和载液,使得磁性纳米微粒能在载液中均匀分散。目前国内外所研制的磁流体主要是以水^[6]、煤油^[7]及硅油^[8-9]等为载液,这类磁流体稳定性差,不能应用于高温、高压、强腐蚀性等环境^[10]。而全氟聚醚油作为一种典型的含氟聚合物,

能耐高低温,具有化学惰性、抗氧化性、抗腐蚀性及润滑性等优良特性^[11],因此以全氟聚醚油为载液应用于苛刻工作环境的磁流体也受到了广泛的关注。但现如今大多数全氟聚醚基磁流体都是以氟醚酸作为表面活性剂修饰 Fe₃O₄ 制得^[12-13],而这种通过表面活性剂辅助分散的磁流体胶体体系属于动力学稳定系统,在使用中容易发生相分离。因此,磁流体的稳定性一直是磁流体研究中的关键问题^[14-15]。

在本课题组此前研究基础上^[16],依据“相同互溶”原理,在磁性材料表面接枝一种与分散体系具有相同结构的氟醚,使磁性材料能够自发地分散到氟

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)

作者简介:黄宇祥(1995-),男,硕士研究生,主要研究方向为功能纳米材料。

联系人:邹伟,博士,讲师。

醚油中,得到一种热力学稳定的氟醚基磁流体,并研究了这种磁流体的磁学行为和胶体稳定性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合三氯化铁(分析纯)、七水合硫酸亚铁(分析纯)、氨水(分析纯)、无水乙醇(化学纯)、正硅酸四乙酯(TEOS,分析纯)、吡啶(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APTMS,分析纯),成都市科龙化工试剂厂;全氟聚醚酰氟(分析纯)、全氟聚醚油(分析纯),自贡中昊晨光化工研究院有限公司。

透射电子显微镜(TEM,JEM-2010HR型),日本电子株式会社;傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR,NICOLET 6700型),美国 Thermo Scientific 公司;X射线衍射仪(XRD,Bruker/D2 PHASR型),德国布鲁克 AXE 公司;振动样品磁强计(Model 7400 VSM型),美国 LakeShore 公司;激光纳米粒度仪(LitesizerTM 500型),奥地利 Anton Paar 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 20.00mL 蒸馏水和 20.00mL 氨水加入 250mL 三口烧瓶中,在不同温度下以 400r/min 的速度搅拌。10min 后加入聚乙烯吡咯烷酮 K30 (1.00g),继续搅拌。20min 后加入不同比例的 FeCl_3 溶液(0.2mol/L)和 FeSO_4 溶液(0.1mol/L)。2h 后冷却至室温用磁铁吸附,倒出上层清液,再用无水乙醇清洗 1—2 次得到较高纯度的 Fe_3O_4 磁性纳米微粒。

1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 磁性微粒的制备

将上述得到的 Fe_3O_4 磁性纳米微粒加入到比例为 5:1 的无水乙醇和蒸馏水的混合溶液中,超声至磁体分散均匀。利用机械搅拌,以 4000r/min 的搅拌速度搅拌。10min 后加入 2.00mL 氨水溶液,并加入适量的 TEOS。2h 后加入适量 APTMS。2h 后停止反应,待其冷却至室温,用无水乙醇清洗数次后置于真空干燥箱中 60℃ 烘干备用。

1.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ @全氟聚醚微粒及磁流体的制备

向 100mL 三口烧瓶中加入 20mL 二氯甲烷,在 40℃ 下,利用机械搅拌以 4000r/min 的速率搅拌。10min 后加入合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 磁性微粒。与此同时,加入不同摩尔量的全氟聚醚酰氟,然后加入一定量的吡啶作为缚酸剂和催化剂的作用,2h 后

停止反应,用乙醇和蒸馏水清洗数次后于烘箱中 60℃ 烘干备用。称取一定量的烘干后的样品于离心管中,加入适量的全氟聚醚油,超声分散得到氟醚基磁流体。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

2.1.1 TEM 分析

图 1 为 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 和 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ @全氟聚醚复合磁性材料的 TEM 图和粒径分布图。由图可见,合成的 Fe_3O_4 为 10nm 左右的球形微粒,粒度分布不太均匀,这是由于磁性纳米微粒的磁效应、大比表面积和高表面能致使其容易产生团聚^[17]。在包覆了 SiO_2 后,纳米微粒粒径略有增加,并且由于包覆的 SiO_2 壳层降低了磁性纳

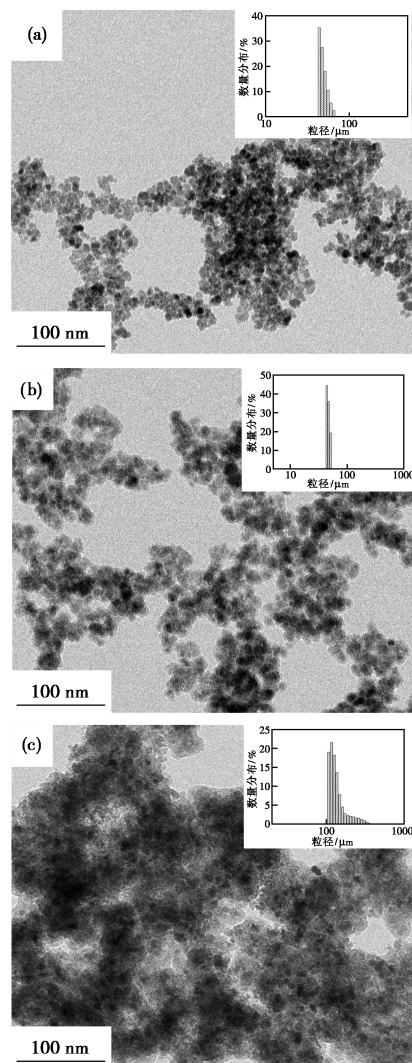


图 1 Fe_3O_4 (a)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (b)和 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ @全氟聚醚复合磁性材料(c)的 TEM 及粒径分布图(插图)

米微粒的表面能使得其粒径分布更均匀了。但因为 Fe_3O_4 粒径较小,出现了多个 Fe_3O_4 同时被包覆的情况。而在接枝了全氟聚醚链后,磁性纳米材料呈现一种紧密堆积的现象,这是由于材料表面接枝的全氟聚醚高分子长链相互吸引聚集所造成的,且因为吸引形成的纳米簇大小不一使得其粒径分布非常不均。

2.1.2 FT-IR 分析

图 2 为 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2@$ 全氟聚醚复合磁性材料的 FT-IR 谱图。由图可见, Fe_3O_4 中 597cm^{-1} 处为微粒 Fe-O 的伸缩振动峰, 3294cm^{-1} 和 1631cm^{-1} 处分别为微粒表面—OH 的伸缩振动和弯曲振动峰。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 中 1097cm^{-1} 处为 Si—O—Si 的伸缩振动峰, 983cm^{-1} 处出现了 Si—OH 的伸缩振动峰,这说明 SiO_2 已经成功包覆在 Fe_3O_4 表面。另外,还在 3433cm^{-1} 和 1524cm^{-1} 处出现了对应于 N—H 的伸缩振动峰和弯曲振动峰,表明材料已成功接枝了氨基。而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2@$ 全氟聚醚复合磁性材料中这两处峰却明显减弱,且在 1237cm^{-1} 和 1127cm^{-1} 处出现了 C—F 的特征峰,说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 与全氟聚醚酰氟发生了酰化反应,全氟聚醚链已经成功接枝在磁性材料表面。

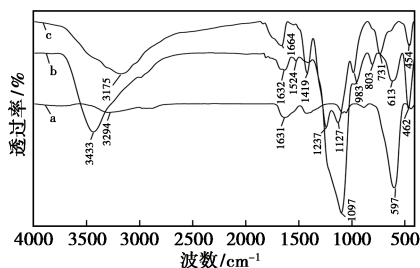


图 2 Fe_3O_4 (a)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (b) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2@$ 全氟聚醚复合磁性材料(c)的 FT-IR 谱图

2.1.3 XRD 分析

图 3 为 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2@$ 全氟聚醚复合磁性材料的 XRD 谱图。由图可见, Fe_3O_4 在 $2\theta=30.1^\circ$ 、 35.6° 、 43.9° 、 53.8° 、 57.4° 和 62.8° 处有衍射峰,与 Fe_3O_4 立方尖晶石相的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面对应(与 JCPDS Card No. 85-1436 一致)。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2@$ 全氟聚醚复合磁性材料衍射峰在 23° 左右处出现了无定型 SiO_2 的特征衍射峰^[18],且 Fe_3O_4 的衍射峰并未改变,说明 Fe_3O_4 在包覆和接枝过程中晶核并没有受到破坏,

保留着完好的磁性能。

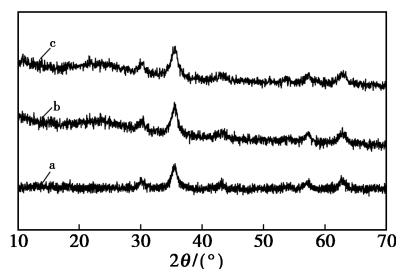


图 3 Fe_3O_4 (a)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (b) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2@$ 全氟聚醚复合磁性材料(c)的 XRD 谱图

2.2 磁流体磁性能分析

2.2.1 反应温度对 Fe_3O_4 磁性纳米微粒磁流体磁性能的影响

反应温度对 Fe_3O_4 磁性纳米微粒磁性能磁流体的影响见图 4。由图可见,当温度由 30°C 升高到 50°C 时, Fe_3O_4 纳米粒子的饱和磁化强度值逐渐升高,而 60°C 时制备的 Fe_3O_4 纳米微粒的饱和磁化强度值反而降低。这是由于随着温度的逐渐升高,促进了产物的非晶态结构逐渐转变成为较完整的晶态结构,使 Fe_3O_4 晶体结构完整,提高了其磁性。但温度过高会造成晶体的长成速率大于晶体的生长速率,致使晶体结构不完整,而且过高的温度也会使 Fe_3O_4 氧化变质,导致磁性纳米粒子的磁性受到影响^[19]。因此,反应温度为 50°C 时制备的 Fe_3O_4 纳米微粒磁性最好。

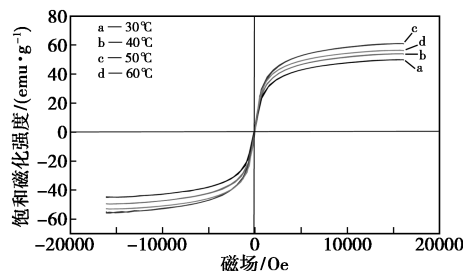


图 4 反应温度对 Fe_3O_4 磁性纳米微粒磁流体磁性能的影响

2.2.2 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的摩尔比对 Fe_3O_4 磁性纳米微粒磁流体磁性能的影响

理想状况下共沉淀法制备 Fe_3O_4 的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 应为 1:2,但由于在反应过程中 Fe^{2+} 会一定程度的被氧化^[20],致使反应液中 Fe^{3+} 过量而影响 Fe_3O_4 纳米粒子的单相性以及产物的纯度。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的摩尔比对 Fe_3O_4 磁性纳米微粒磁流体磁性能的影响见图 5。由图可见, Fe^{2+} 浓度适当过量时,材料的饱和磁强度有明显提高,但继续升高 Fe^{2+} 浓度,其

饱和磁强度并没有明显变化,所以选取 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=1.5:2$ 为最佳投料比例。

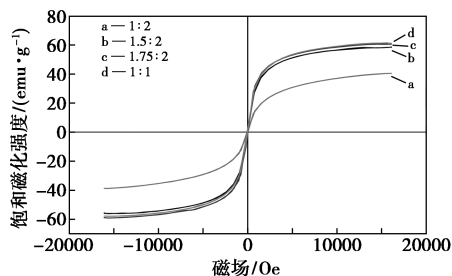


图5 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的摩尔比对 Fe_3O_4 磁性纳米微粒磁流体磁性能的影响

2.2.3 TEOS 浓度及反应时间对 Fe_3O_4 磁性纳米微粒磁流体磁性能的影响

因为 Fe_3O_4 具有较大的表面能容易产生团聚,通过加入 TEOS 包覆 SiO_2 可以较好地降低粒子的表面能,改善其分散性,从而提高磁流体的稳定性。不仅如此,外层包覆的 SiO_2 也能很好地保护其磁性核心,使其不被侵蚀。TEOS 浓度及反应时间对 Fe_3O_4 磁性纳米微粒磁流体磁性能的影响见图 6。由图可知,当浓度和反应时间逐渐增加时,其饱和磁化强度值也逐渐降低,这是因为随着 TEOS 用量和反应时间的增大,水解生成的 SiO_2 包覆层厚度增加,致使非磁性部分占比增大,最终导致磁性微粒的饱和磁化强度减弱。因此,选取 TEOS 的最佳投入量为 1.0mL,反应时间为 2h。

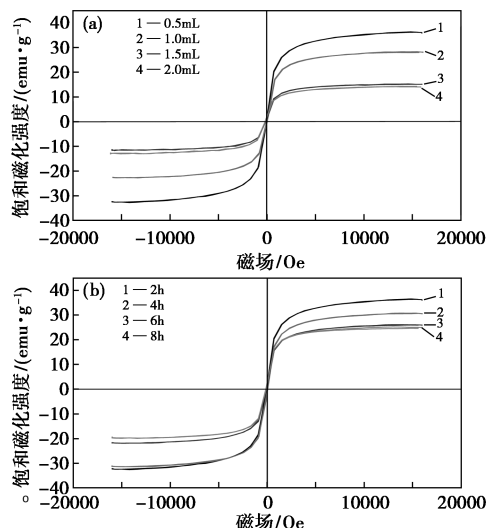


图6 TEOS 浓度(a)及反应时间(b)对 Fe_3O_4 磁性纳米微粒磁流体磁性能的影响

2.3 磁流体稳定性分析

目前测量磁流体稳定性主要是通过沉降、离心、透过率、L-C 振荡电路法等办法测试微粒的分布状

态进行表征,如通过测量悬浮率来表征磁流体稳定性^[21],悬浮率越高则磁流体的稳定性越好。本研究采用离心法测试磁流体的稳定性,取一定量改性后的磁性微粒分散于全氟聚醚油中置于离心机中以 4000r/min 的转速、离心 10min 观察其沉降现象。

2.3.1 含氟基团种类对 Fe_3O_4 磁性纳米微粒磁流体稳定性的影响

为了研究接枝含氟基团结构对 Fe_3O_4 磁性纳米微粒磁流体稳定性的影响,与此前研究制得的材料进行对比,结果见图 7, F1 与 F2 分别为接枝了全氟辛基乙烯和全氟聚醚酰氟的磁流体材料。由图可见, F1 在 3000r/min 离心时仍能保持很好的分散性,但在 4000r/min 下即发生了沉降,而 F2 依然保持着很好的分散性。这是由于虽然全氟烯烃和全氟聚醚酰氟都具有与全氟聚醚油相同的氟碳链结构,但是全氟聚醚酰氟主链中的 $\text{CF}_2\text{-O-CF}_2$ 与全氟聚醚油结构更为相似,使得其接枝后的磁性材料与全氟聚醚油更加匹配,具有更好的稳定性。

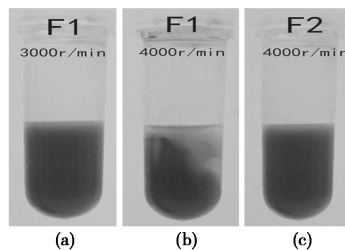


图7 含氟基团种类对 Fe_3O_4 磁性纳米微粒磁流体稳定性的影响

[(a) F1, 3000r/min; (b) F1, 4000r/min; (c) F2, 4000r/min]

2.3.2 含氟摩尔量对 Fe_3O_4 磁性纳米微粒磁流体稳定性的影响

含氟摩尔量对 Fe_3O_4 磁性纳米微粒磁流体稳定性的影响见图 8, 其中 1、2、3 号为氨基含量 5mmol, 氨基/酰氟分别为 (1:1, 1:0.5, 1:0.2); 4、5、6 号为氨基含量 10mmol, 氨基/酰氟分别为 (1:1, 1:0.5, 1:0.2)。由图可见, 2、3、5、6 号样品均有不同程度的聚集沉降, 而 1 号和 4 号没有任何沉降现

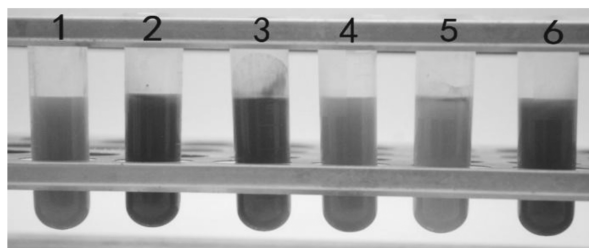


图8 含氟摩尔量对 Fe_3O_4 磁性纳米微粒磁流体稳定性的影响

象,这是因为在氨基过量时,未接枝氨基会影响磁性微粒对全氟聚醚油的亲和性。而在氨基/酰氟投加量为 1:1 时,氨基已基本被酰胺化接枝,磁流体更加稳定。所以选取酰氟/氨基摩尔比为 1:1。

3 结论

(1)对 $\text{F}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 全氟聚醚复合材料进行了 TEM、FT-IR、XRD、粒度及磁性能分析,结果表明成功合成了表面接枝全氟聚醚链且具有超顺磁性的磁性复合材料。

(2)对影响磁流体磁性能的反应温度、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 投加比例、TEOS 投入量等因素进行了研究,结果表明在反应温度为 50°C , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1.5:2$, TEOS 投加量为 1.00 mL,反应时间 2 h 时制备的磁性材料具有最好的磁性能。

(3)通过与此前研究对比表明接枝了与全氟聚醚油结构更相似的全氟聚醚酰氟的磁流体具有更好的胶体体系稳定性,能更好地分散在全氟聚醚油中,是性能更加优异的全氟聚醚基磁流体。

参考文献

- [1] Ashtiani M, Hashemabadi S H, Ghaffari A. A review on the magnetorheological fluid preparation and stabilization[J]. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 2015, 374: 716-730.
- [2] Kumbhar B K, Patil S R, Sawant S M. Synthesis and characterization of magneto-rheological (MR) fluids for MR brake application[J]. *Engineering Science & Technology an International Journal*, 2015, 18(3): 432-438.
- [3] Luo L, Pu S, Tang J, et al. Highly sensitive magnetic field sensor based on microfiber coupler with magnetic fluid[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(19): 193507.
- [4] Das P, Colombo M, Prosperi D. Recent advances in magnetic fluid hyperthermia for cancer therapy[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019, 174: 42-55.
- [5] 王凡. 氟碳化合物基磁性液体制备及性能研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2013.
- [6] Bica D, Vékás L, Avdeev M V, et al. Sterically stabilized water based magnetic fluids: synthesis, structure and properties[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 311(1): 17-21.
- [7] Zubko V I, Dikanskii Y I, Zubko D V, et al. Electrical and magnetic properties of a kerosene-based magnetic fluid sub-

jected to the action of electric and magnetic fields[J]. *Journal of Engineering Physics & Thermophysics*, 2018, 91(3): 806-811.

- [8] Xie L, Choi Y T, Liao C R, et al. Long term stability of magnetorheological fluids using high viscosity linear polysiloxane carrier fluids[J]. *Smart Material Structures*, 2016, 25(7): 075006.
- [9] Li W, Zhang Z, Li D. Rheological properties of silicon oil-based magnetic fluid with magnetic nanoparticles (MNPs)-multi-walled carbon nanotube (MWNT)[J]. *Smart Materials and Structures*, 2019, 28(6): 065023.
- [10] 武倩, 张世忠, 刘慧勇, 等. 纳米磁性流体的制备与应用进展[J]. *中国粉体技术*, 2018, 24(5): 19-25.
- [11] 侯玲玲, 张景利. 全氟润滑油的合成、性质及应用[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2012, 10(2): 48-51.
- [12] Cui H, Li D. Fabrication and properties research on a novel perfluoropolyether based ferrofluid[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 473: 341-347.
- [13] Li Z, Jie Y, Li D. Research on the rheological properties of a perfluoropolyether based ferrofluid[J]. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 2016, 424: 33-38.
- [14] Oanh V T K, Lam T D, Thu V T, et al. A novel route for preparing highly stable Fe_3O_4 fluid with poly(acrylic acid) as phase transfer ligand[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, 45(8): 4010-4017.
- [15] Afifah A N, Syahrullail S, Sidik N. Magnetoviscous effect and thermomagnetic convection of magnetic fluid: a review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 55: 1030-1040.
- [16] 朱胜兰, 李莎莎, 邹伟, 等. 无表面活性剂全氟聚醚基磁流体的开发研究[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(1): 156-159, 165.
- [17] Wang Z, Xu J, Hu Y, et al. Functional nanomaterials: study on aqueous Hg(II) adsorption by magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ nanoparticles[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 60: 394-402.
- [18] 李雅丽. 二氧化硅磁性复合微球的制备[D]. 西安: 西北大学, 2010.
- [19] 王勃. 稳定的单组份 Fe_3O_4 磁流体的制备、表面性质研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨师范大学, 2011.
- [20] 高道江, 王建华. 超微磁性 Fe_3O_4 粒子的制备[J]. *四川师范大学学报(自然科学版)*, 1997, 20(6): 96-99.
- [21] Lai Q Y, Zheng L J, Yang J X. Study of preparation and properties on magnetization and stability for ferromagnetic fluids[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2000, 66(1): 6-9.

收稿日期: 2019-12-10