

## 有机分子修饰铁粒子表面改善水基磁流变液的抗氧化性和稳定性

程海斌\* 王金铭 马会茹 侯鹏 官建国 张清杰

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

**摘要:** 采用有机分子 *N*-葡萄糖基乙二胺三乙酸(GED3A)修饰羰基铁(CI)粒子表面的方法, 制备了复合磁性粒子(CMPs)和水基磁流变(MR)液; 用扫描电镜(SEM)、振动样品磁强计(VSM)和带磁场供应和控制器的流变仪表征了 CMPs 及水基 MR 液的性能; 同时, 通过稳定性试验、空气氧化试验、酸腐蚀试验分别分析了水基 MR 液的分散稳定性和抗氧化性。结果表明, 用此方法制备的 CMPs 具有良好的软磁性能, 饱和磁化强度( $M_s$ )为  $182.2 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ , 矫顽力( $H_c$ )为  $4.17 \text{ Oe}$ , 剩磁( $M_r$ )为  $0.1944 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。与原 CI 粒子水基 MR 液比较, 制备的水基 MR 液的沉降率下降了约 24.4%; 在酸的浓度为  $0.02\text{--}0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内, 抗 HCl 氧化的能力提高了 92.6%–95.7%, 抗  $\text{HNO}_3$  氧化的能力提高了 86.1%–93.8%。

**关键词:** 复合磁性粒子; 水基磁流变液; 抗氧化性; 分散稳定性

中图分类号: O648

## Stability and Anti-Oxidation of Aqueous MR Fluids Improved by Modifying Iron Particle Surface with Organic Molecule

CHENG Hai-Bin\* WANG Jin-Ming MA Hui-Ru HOU Peng

GUAN Jian-Guo ZHANG Qing-Jie

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China)

**Abstract:** *N*-glucose ethylenediamine triacetic acid (GED3A) was used to modify the surface of carbonyl iron (CI) particles for preparing composite magnetic particles (CMPs) and aqueous magnetorheologic (MR) fluids. The properties of the obtained CMPs, including morphology, magnetic property, and anti-oxidation ability, were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and vibrating sample magnetometer (VSM). The magnetorheologic properties of aqueous MR fluids were measured using a commercial rheometer equipped with a magnetic field supplier and controller. Meanwhile, the dispersion stability and the anti-oxidation ability of the prepared aqueous MR fluids were also analyzed *via* stability test, air oxidation test, and acid corrosion test, respectively. The results are shown in below. (i) The CMPs possess better soft magnetic properties (magnetic saturation ( $M_s$ ):  $182.2 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ , coercivity ( $H_c$ ):  $4.17 \text{ Oe}$ , remanence ( $M_r$ ):  $0.1944 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ). (ii) Compared with the aqueous MR fluid based on CI particles, the dispersion stability, anti-oxidation ability, and magnetorheological effect of the aqueous MR fluid based on the CMPs were substantially improved. The sedimentation ratio dropped by about 24.4%; and in the range of  $0.02\text{--}0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  of acids, the anti-oxidation ability increased by 92.6%–95.7% for HCl, and 86.1%–93.8% for  $\text{HNO}_3$ .

**Key Words:** Composite magnetic particles; Aqueous magnetorheological fluids; Anti-oxidation ability; Dispersion stability

磁流变液(magnetorheological suspension, 简称 MR 液)是由磁性粒子分散在载液中形成的悬浮液,

Received: April 7, 2008; Revised: June 30, 2008; Published on Web: September 10, 2008.

\*Corresponding author. Email: chenghbok@163.com; Tel: +8627-87651841-8201.

国家自然科学基金重大合作研究项目(50520130296)资助

在磁场作用下可迅速从流体转变为类固体,其表观粘度大约可增加  $10^5$ – $10^6$  倍,而且这种变化可逆、可控、快速,因而在精密加工、汽车、机械、化工、土木工程等领域有巨大的应用前景,如 MR 抛光、MR 减振器、MR 刹车、MR 离合器、MR 阀等<sup>[1–3]</sup>. 通常根据载液的不同,将 MR 液分为油基和水基两大类,其中油基 MR 液被广泛研究<sup>[4–6]</sup>,水基 MR 液是最近几年随着 MR 抛光技术的发展而得到重视<sup>[7–9]</sup>,并成为新的研究热点<sup>[10–13]</sup>. 这是因为水基 MR 液对抛光件表面的润湿性好,有助于提高抛光效率和抛光精度,而且水基 MR 液具有比油基 MR 液更大的屈服剪切应力、对环境友好、成本更低等优点. 目前,制备水基 MR 液使用的磁性粒子通常是 1–10  $\mu\text{m}$  羰基铁粉、还原铁粉,它们具有软磁性能好,成本低<sup>[14]</sup>的优点,但缺点是在水中易被氧化而降低磁性能,以及因密度(通常为  $7$ – $8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )比水的密度大几倍,极易发生沉淀,甚至团聚结块,导致 MR 液失效. 所以提高磁性粒子的抗氧化性和在水中的分散稳定性对制备水基 MR 液至关重要. 文献[9,10]报道的方法是在水基 MR 液的配料中添加抗氧化剂、触变剂、粘度调节剂等助剂,降低磁性粒子的氧化和沉降速度. 作者<sup>[9]</sup>曾通过共溶胶-凝胶反应在羰基铁粉表面原位接枝水溶性聚乙二醇高分子链,制备了水基 MR 液,一定程度上提高了抗氧化和抗沉降能力. 由于制备过程中是通过正硅酸乙酯和高分子  $\alpha$ -甲氧基- $\omega$ -三乙氧硅基丙基氨酯水解的方法,将有机分子包覆在粒子表面,制备成本较高,且制备过程难以控制. 本研究用一种具有络合基团和亲水性分子链的有机分子直接与羰基铁(CI)反应,制备复合磁性粒子(composite magnetic particles, CMPs)和水基 MR 液,表征、分析了 CMPs 和水基 MR 液的性能及变化规律,探讨了有机分子修饰铁粒子表面的模型,以及提高 MR 液的抗氧化性和稳定性的机理.

## 1 实验

### 1.1 实验原料与仪器

原料: CI 粒子,工业级,98.0%,粒径分布为 1–5  $\mu\text{m}$ ,江苏省天一超细金属粉末有限公司; *N*-葡萄糖基乙二胺三乙酸(*N*-glucose ethylenediamine tri-acetic acid, 以下简称 GED3A, 实验室自制); 氢氧化钠,分析纯,含量不少于 96.0%,天津化学试剂三厂; 无水乙醇,分析纯,含量 99.5%,上海振兴化工一厂; 去离子水( $10 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ).

仪器: DW-2型无级调速搅拌器,河南省巩义市英峪予华仪器厂; DF-101集热式恒温加热磁力搅拌器,河南省巩义市英峪予华仪器厂; ZK-82A型真空干燥箱,上海市实验仪器总厂; S4800 FESEM型扫描电镜,日本Hitachi公司; Model4 HF振动样品磁强计(VSM),美国ADE公司,信号灵敏度优于 $2\times 10^{-6} \text{ emu}$ ,稳定性为每小时小于 $\pm 0.1\%$ ,最高磁场控制分辨率优于 $0.001 \text{ Oe}$ ; ARES2000高级扩展流变仪,美国TA公司.

### 1.2 复合磁性粒子的制备

取 200 mL 质量分数为 1%–5%的 *N*-葡萄糖基乙二胺三乙酸(GED3A, 自制)水溶液(用 NaOH 调节 pH 值为 7–10)加入带搅拌和温度控制装置的三颈烧瓶中,然后将 60 g 羰基铁粉(江苏省天一超细金属粉末有限公司,粒径为 1–10  $\mu\text{m}$ )加入烧瓶中,反应条件:温度为 70–80  $^{\circ}\text{C}$ ,搅拌速率为 300–400  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,反应时间为 24–48 h. 反应完毕后用磁吸分离法分离出磁性粒子,并分别用去离子水、乙醇和丙酮洗涤 2–3 次,然后置于真空干燥箱中,在 60–80  $^{\circ}\text{C}$ 干燥 6–8 h,得到改性的 CMPs.

### 1.3 水基 MR 液的制备

将上面得到的 CMPs 与去离子水按 30:70 体积比混合,另外加入占总质量 0.5%的纳米硅酸镁锂等添加剂,用均质机使其混合均匀,制得水基 MR 液的试样<sup>[15]</sup>,以下称为试样 A; 为了评价 GED3A 对 MR 液性能的影响,以羰基铁粉替代 CMPs,在相同的体积分数、添加剂和工艺条件下,制备以 CI 粒子为分散相的对比用水基 MR 液,称为试样 B.

### 1.4 结构表征及性能测试

用 S4800 FESEM 型扫描电镜对 CMPs 的形貌进行观察,得到扫描电镜照片(SEM); 用振动样品磁强计(VSM)测试 CMPs 室温下的磁性能; 用 ARES2000 高级扩展流变仪及磁场供应器和控制器测试 MR 液室温时的流变性能,使用的平板夹具直径为 25 mm,间隙为 0.3 mm.

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合磁性粒子的表征

图 1(A, B)分别是由 CI 粒子改性后的 CMPs 和原 CI 粒子的扫描电子显微镜(SEM)照片. 从图 1 中可以看出,两种粒子的表面形貌完全不同,CI 粒子的表面相对光滑,而 CMPs 的表面粗糙不平,有大量的超细颗粒附着在表面,根据化学反应原理和制备工艺过程,推测表面上的颗粒是有机分子 GED3A

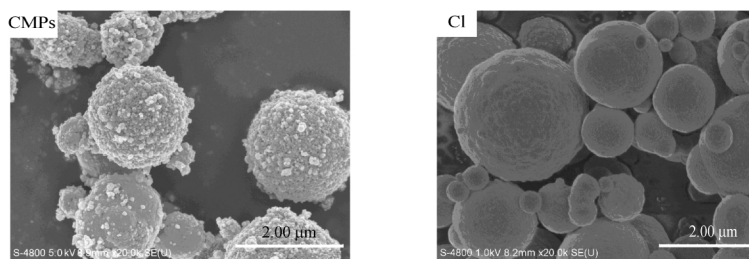


图1 复合磁性粒子(CMPs)和羰基铁(CI)粒子的 SEM 照片

Fig.1 SEM photographs of composite magnetic particles (CMPs) and carbonyl iron (CI) particles

包覆在 CI 粒子表面所形成的. GED3A 分子中有一个乙二胺三乙羧基, 是著名的螯合剂, 在碱性条件下以羧酸根离子形式存在, 能与大部分金属离子发生络合反应; 而 CI 粒子表面由于被氧化和吸附了空气中的水分子, 表面有大量的铁以铁离子或羟基铁的形式存在, 当其 GED3A 分子发生碰撞时, 将产生化学键合; 键合机制可能有 1:1 螯合和  $n:1$  的多个铁离子对 1 个 GED3A 分子键合等方式, 考虑到铁粒子表面上的铁离子是被刚性固定在表面, 发生碰撞的最大几率可能是 GED3A 分子从正面与铁离子碰撞, 而且一旦 GED3A 分子中的一个羧基与铁离子产生化学键合后, 对第二个羧基的有效碰撞将产生更大立体位阻, 所以, 最有可能的是铁粒子表面的多个铁离子对 1 个 GED3A 分子产生键合, 从而将 GED3A 分子牢牢钉扎在铁粒子表面. 可以用图 2 所示模型近似表示 GED3A 修饰 CI 粒子表面的机制.

根据以上模型分析, CMPs 的磁性能将会因非磁性的 GED3A 包覆在 CI 粒子表面而改变, 从而降低饱和磁化强度, 并改变了粒子的矫顽力和剩磁. 为此, 对比测试了 CMPs 和 CI 粒子的磁性能, 见图 3. 典型磁性能值饱和磁化强度  $M_s$ 、矫顽力  $H_c$  和剩磁  $M_r$  列入表 1 中. 为了比较本方法与作者先前报道的共溶胶-凝胶法<sup>[7]</sup>制备 CMPs 的包覆效果和磁性能,

将文献[7]中测得的 CMPs 和原料 CI 粒子的磁性能结果也列入表 1 中, 并根据(1)和(2)式计算饱和磁化强度  $M_s$ 、矫顽力  $H_c$  和剩磁  $M_r$  的变化率  $\Delta R/R$ .

$$\Delta R/R(\text{CMPs}) = (R(\text{CMPs}) - R(\text{CI particles})) / R(\text{CI particles}) \times 100\% \quad (1)$$

$$\Delta R/R(\text{D}) = (R(\text{D}) - R(\text{C})) / R(\text{C}) \times 100\% \quad (2)$$

其中,  $R$  代表  $M_s$ 、 $H_c$  或  $M_r$ , 结果列入表 1 中. 非磁性物质包覆磁性粒子后, 饱和磁化强度  $M_s$  将随着非磁性物质的包覆量增加而下降, 所以 CMPs 的饱和磁化强度变化率  $\Delta M_s/M_s$  通常为负值, 其绝对值反映非磁性物质的包覆量多少; 而矫顽力  $H_c$  和剩磁  $M_r$  通常会升高, 所以  $\Delta H_c/H_c$  和  $\Delta M_r/M_r$  通常是正值, 升高的原因比较复杂, 其中之一是有机分子与磁性粒子表面的原子或离子发生了相互作用, 特别是发生了化学键合作用将改变粒子表面的微观结构, 对应用于磁流变液的磁性粒子要求矫顽力  $H_c$  和剩磁  $M_r$  尽可能低, 有利于保持磁流变液从类固态转变为流体的可逆性, 同时也有利于降低磁流变液中磁性粒子间的磁相互作用, 提高再分散性. 据表 1 中的结果, CMPs 的饱和磁化强度  $M_s$  比 CI 粒子的  $M_s$  小 2.36%, 意味着大约有 2.36% 的非磁性物质 GED3A 包覆在铁粒子表面; CMPs 的矫顽力  $H_c$  和剩磁  $M_r$  比 CI 粒子的分别增加了 2.46% 和 3.90%, 意味着 GED3A 包覆

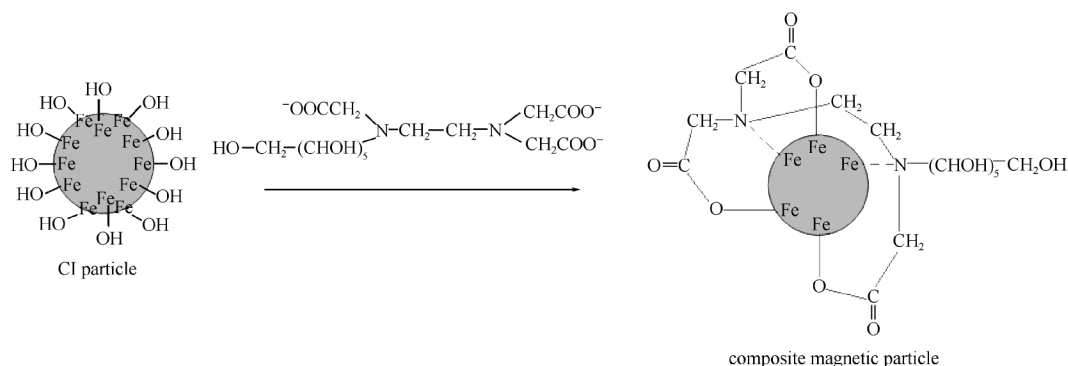


图2 GED3A 修饰 CI 粒子表面的示意图

Fig.2 Schematic diagram for CI particle modified by GED3A

GED3A: N-glucose ethylenediamine triacetic acid

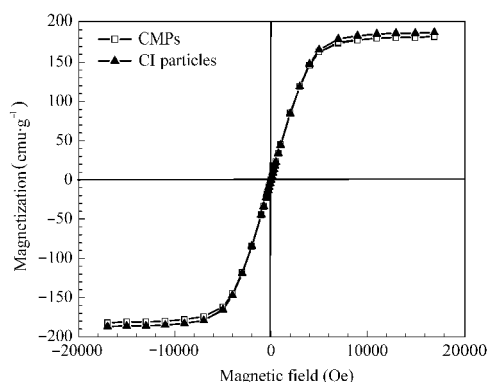


图3 CMPs 和 CI 粒子的磁滞回线

Fig.3 Hysteresis loops of CMPs and CI particles

铁粒子不是简单的物理包覆,可能存在化学作用,改变了粒子表面铁离子的电子分布状态,这个结果印证了图2所示的GED3A修饰CI粒子表面的机制.文献[7]报道的CMPs的 $M_s$ 、 $H_c$ 、 $M_r$ 分别与原CI粒子 $M_s$ 、 $H_c$ 、 $M_r$ 比较,变化率分别为-0.85%、+85.19%、+96.83%.显然,采用有机分子直接修饰CI粒子表面的方法制备的CMPs比文献[7]制备的CMPs具有更大的 $M_s$ 下降率(2.36%比0.85%),由于 $M_s$ 下降程度与非磁性物质包覆量成正比,可以推测本方法制备的CMPs具有更多的非磁性有机物包覆层,这将有利于提高CMPs的抗氧化能力和在水中的分散稳定性,同时也将会降低以CMPs制备的MR液的磁致剪切应力,所以有机物包覆在CI粒子表面的量需要优化到最佳.进一步比较两者的 $H_c$ 和 $M_r$ 变化率,差异更加明显,本方法制备的CMPs更有利于保留原CI粒子的低 $H_c$ 和低 $M_r$ 的软磁性,这非常有利于降低MR液中磁性粒子之间的磁相互作用,防止

表1 几种样品的典型磁性能值

Table 1 Typical magnetization values of several samples

Sample	$M_s/(emu \cdot g^{-1})$	$\Delta M_s/M_s$	$H_c/Oe$	$\Delta H_c/H_c$	$M_r/(emu \cdot g^{-1})$	$\Delta M_r/M_r$
CI particles	186.6		4.07		0.1871	
CMPs	182.2	-2.36%	4.17	+2.46%	0.1944	+3.90%
C <sup>[7]</sup>	176.7		2.70		0.1260	
D <sup>[7]</sup>	175.2	-0.85%	5.00	+85.19%	0.2480	+96.83%
A'	181.7	-0.3%	4.73	+13.4%	0.2100	+0.8%
B'	175.6	-5.9%	9.12	+124.1%	0.5670	+203.0%

\*C and D are CI particles and CMPs appeared in Ref.[7], respectively. A' and B' powders, obtained by drying CMPs based sample A and CI particles based sample B in air for three days, respectively, were used to evaluate the anti-oxidation abilities of samples A and B.  $M_s$ ,  $H_c$ , and  $M_r$  represent magnetic saturation, coercivity, and remanence, respectively.

$\Delta R/R(CMPs) = (R(CMPs) - R(CI \text{ particles})) / R(CI \text{ particles}) \times 100\%$ ;  
 $\Delta R/R(D) = (R(D) - R(C)) / R(C) \times 100\%$ ;  $\Delta R/R(A') = (R(A') - R(CMPs)) / R(CMPs) \times 100\%$ ;  
 $\Delta R/R(B') = (R(B') - R(CI \text{ particles})) / R(CI \text{ particles}) \times 100\%$ ; where  $R$  stands for  $M_s$ ,  $H_c$ , and  $M_r$ , respectively.

MR液长期静置后团聚和结块.

## 2.2 水基MR液的抗氧化性

水基MR液中的铁粒子具有较强的还原性(标准氧化还原电位为-0.44 V),在水中主要存在三种氧化途径:一是溶解在水中的氧分子与铁原子组成微电池,产生电化学腐蚀;二是载液中的氢离子氧化铁原子;三是介质中可能引入的少量氧化剂对铁原子的直接氧化.铁粒子的氧化将导致磁性粒子的磁性能和水基MR液的磁致剪切应力下降.因此,实验设计了试样A和试样B在空气中和在HCl和HNO<sub>3</sub>介质中的氧化实验,并分别测试氧化后粒子的磁性能和磁致剪切应力变化,从而评价试样A的抗氧化能力.

将试样A和B分别盛装在培养皿中,并暴露在空气中,3天后试样B的颜色由浅灰色转变为褐色(氧化铁色),铁粒子被空气氧化;试样A仍保持原有浅灰色,表明其抗空气氧化的能力得到提高.进一步用VSM测试了试样A和B暴露在空气中三天后的干粉(分别标记为A'和B')的磁滞回线(见图4)和典型磁性能值列入表1的A'和B'行中.因为试样A和B分别是由CMPs和CI粒子制备的水基MR液,分别将A'和B'的磁性能与原料CMPs和CI粒子的磁性能比较,根据式(3)和(4)计算它们的饱和磁化强度、矫顽力和剩磁的变化率 $\Delta R/R$ , $\Delta R/R$ 大则表示被氧化的程度大,由此可以根据 $\Delta R/R$ 大小分析试样A和B的抗氧化能力.

$$\Delta R/R(A') = (R(A') - R(CMPs)) / R(CMPs) \times 100\% \quad (3)$$

$$\Delta R/R(B') = (R(B') - R(CI \text{ particles})) / R(CI \text{ particles}) \times 100\% \quad (4)$$

其中, $R$ 分别代表 $M_s$ 、 $H_c$ 和 $M_r$ .结果表明,试样A'的 $M_s$ 下降了0.3%, $H_c$ 上升了13.4%; $M_r$ 上升了0.8%;

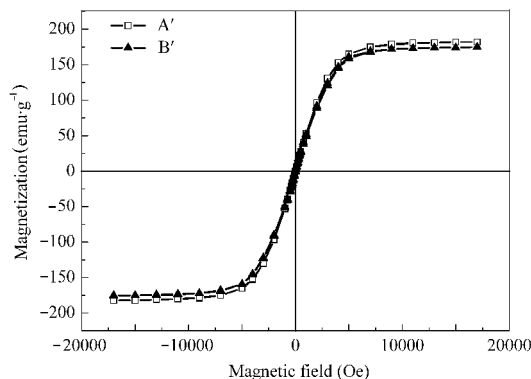


图4 A'和B'粉的磁滞回线

Fig.4 Hysteresis loops of dried powders A' and B' Powders A' and B' were obtained by drying CMPs based sample A and CI particles based sample B in air for three days, respectively.

试样 B' 的  $M_s$  下降了 5.9%,  $H_c$  上升了 124.1%,  $M_r$  上升了 203.0%。显然, 试样 A' 的  $M_s$  下降程度和  $H_c$ 、 $M_r$  的上升程度都远远小于试样 B' 的。  $M_s$  的降低是由于部分铁原子氧化成了氧化铁,  $H_c$  和  $M_r$  的上升是由于磁性粒子中引入了杂质相, 如铁原子被氧化成氧化物。由此可见, 试样 A 的抗氧化性得到显著提高。

评价水基 MR 液对酸的抗氧化能力, 可以用代表性酸 HCl 或  $HNO_3$  对试样 A 和 B 进行处理, 然后对比分析处理前后的磁致剪切应力变化, 变化小表示抗氧化能力强, 反之则抗氧化能力差。具体实验是分别将浓度为  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 HCl 和  $HNO_3$  加入试样 A 和 B 中, 使 HCl 和  $HNO_3$  在 MR 液中的浓度分别为 0、0.002、0.025 和  $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 快速搅拌均匀后放置 3 h, 然后用磁流变仪测定试样 A 和 B 经酸处理后的剪切应力。测试条件为, 磁场强度 0.4 T、剪切速率  $10 \text{ s}^{-1}$  和温度  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 结果见表 2。从表 2 可见, 经 HCl 和  $HNO_3$  处理后, 试样 A 和 B 的剪切应力都下降, 而且随 HCl 和  $HNO_3$  浓度的增加, 下降率也增大, 在相同浓度下,  $HNO_3$  处理后试样的剪切应力下降率比 HCl 处理后的大; 但 A 和 B 的下降率不同, 当 HCl 浓度为 0.002、 $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 试样 B 的剪切应力下降率分别是试样 A 的 23 倍、13.5 倍; 当  $HNO_3$  浓度为 0.002、 $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 试样 B 的剪切应力下降率分别是试样 A 的 16 倍、7.2 倍。由此可见, 试样 B 的剪切应力下降率对应 HCl 和  $HNO_3$  的各种浓度都远远大于试样 A。说明 HCl 和  $HNO_3$  对两种水基 MR 液都有氧化作用, 氧化程度是,

表 2 水基 MR 液试样 A 和 B 经不同浓度的 HCl 和  $HNO_3$  溶液处理后的剪切应力( $\tau$ )

Table 2 Shear stresses ( $\tau$ ) of the aqueous MR fluids A and B treated by different concentrations of HCl and  $HNO_3$  solutions

	$c(\text{HCl})$ or $c(\text{HNO}_3)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$			
	0	0.002	0.025	0.100
	$\tau/\text{kPa}$			
A+HCl	17.997	17.913	17.732	17.346
	(0.0%)*	(-0.5%)	(-1.5%)	(-3.6%)
B+HCl	19.491	17.254	14.362	10.024
	(0.0%)	(-11.5%)	(-26.3%)	(-48.6%)
A+ $HNO_3$	17.997	17.802	17.264	16.547
	(0.0%)	(-1.1%)	(-4.1%)	(-8.1%)
B+ $HNO_3$	19.491	16.036	11.601	8.121
	(0.0%)	(-17.7%)	(-40.5%)	(-58.3%)

testing conditions: magnetic field strength 0.4 T, shear rate  $10 \text{ s}^{-1}$ , temperature  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; \*The number in parenthesis is the variation ratio of the shear stresses ( $\tau$ ) of samples A and B before and after treating with different concentrations of HCl or  $HNO_3$  solution.

$HNO_3$  大于 HCl, 试样 B 大于试样 A。

试样 A 具有较好的抗 HCl, 甚至抗  $HNO_3$  的能力, 即使酸浓度达到  $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  仍能保持较高的磁流变效应, 可以应用于磁流变抛光及其它工程。其重要原因是 GED3A 包覆 CI 粒子表面后, 形成了致密的保护膜, 隔断了粒子表面的铁原子与水、空气中氧之间的接触, 破坏了微电池的形成条件, 从而提高了水基 MR 液的抗氧化能力。

### 2.3 水基 MR 液的沉降稳定性

MR 液的沉降稳定性通常采用静止观测法进行评价<sup>[15-18]</sup>, 取 10 mL 试样 A 和 B 分别注入带刻度的 10 mL 量筒中密封静置, 通过观察上层清液和沉积层的边界确定上层清液体积分数, 并根据公式(5)计算出沉降率:

沉降率(%)=上层清液的体积/MR 液总体积 $\times 100\%$  (5)

将实验测得的试样 A 和 B 在不同时间的沉降率数据绘成图 5。从图 5 可知, 试样 A 的稳定性明显比试样 B 的高, 试样 A 静置 1.5 h 后沉降率约 10%, 9 h 后约 28%, 24 h 后就达到稳定, 沉降率为 31%, 并保持长时间不变; 而试样 B 几乎即刻出现沉降, 1.5 h 沉降率达到约 19%(比试样 A 高 90%), 9 h 后达到 37%(比试样 A 高 32.1%), 24 h 后达到 41%(比试样 A 高 32.3%), 40 h 后达到 42% 并趋于稳定。试样 A 的抗沉降稳定性高的重要原因是, CMPs 在水中溶胀后, 表面的亲水性有机分子链(葡萄糖基)将伸展到水分子中, 并且通过葡萄糖分子中的羟基( $-\text{OH}$ )与水分子形成氢键<sup>[19-21]</sup>, 构建成网络结构, 有效地降低或防止粒子的沉降<sup>[22]</sup>; 同时, 外层的葡萄糖分子增大了粒子的体积, 阻碍粒子进一步接近, 降低了粒子长期静置后紧密堆积的可能性, 从而提高了 MR 液的长期稳定性。

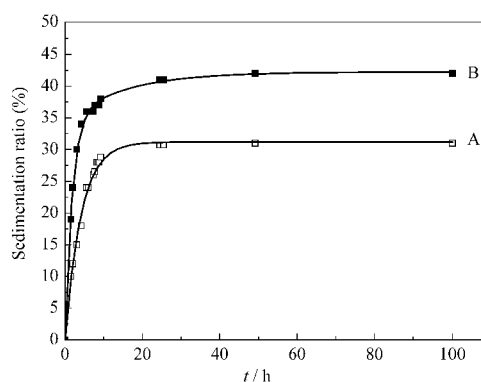


图 5 水基 MR 液试样 A 和 B 的沉降率与时间的关系图  
Fig.5 Sedimentation ratio versus time for aqueous MR fluids A and B

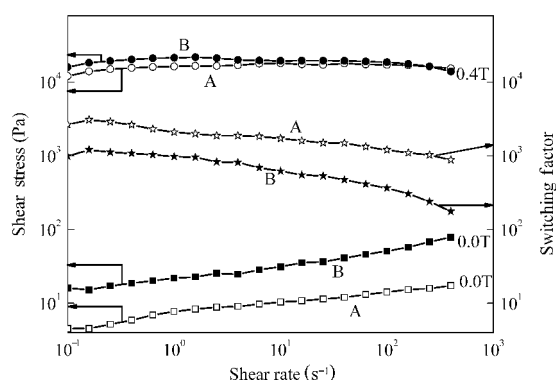


图6 0.0和0.4 T时水基MR液A和B的剪切应力及转换因子随剪切速率变化曲线

Fig.6 Shear stress and switching factor versus shear rate for aqueous MR fluids A and B under 0.0 and 0.4 T magnetic field strengths

the switching factor is defined as the ratio of the shear stress  $\tau_H$  of the MR fluid in the external magnetic field  $H$  to the shear stress  $\tau_0$  without a magnetic field

## 2.4 水基MR液的磁流变效应

试样A和B在外加磁场强度分别为0.0和0.4 T时,剪切应力随剪切速率变化的关系见图6.从图6中可以看出,在0.4 T的磁场作用和低剪切速率下,试样A的剪切应力略小于试样B的,随着剪切速率的提高,两者的剪切应力几乎相同;而在无外加磁场(零场)下,试样A的剪切应力约比试样B的小70%.为了比较MR液的剪切应力调节比,定义相同剪切速率下的磁致剪切应力与零场剪切应力的比值为转换因子(switching factor),图中 $\star$ 和 $\diamond$ 点分别对应试样A和B的转换因子,前者比后者提高了约180%,如在剪切速率为 $10 \text{ s}^{-1}$ 时,试样A的转换因子为1727.2,试样B的转换因子为621.7.说明采用试样A制造MR阻尼器可得到更大的阻尼力调节比.其微观机理可能是CMPs的外层为亲水性有机层,粒子表面的润湿性提高,粒子在水中流动的阻力降低.

## 3 结论

(1) 通过有机分子GED3A修饰羰基铁粉表面,制备了CMPs, CMPs具有优异的软磁性能,饱和磁化强度 $M_s$ 为 $182.2 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ,矫顽力 $H_c$ 为 $4.17 \text{ Oe}$ ,剩磁 $M_r$ 为 $0.1944 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ .

(2) 用CMPs制备了新型水基MR液,其分散稳定性和抗酸氧化的能力都得到显著提高,而且具有较低的零场粘度.与原CI粒子水基MR液比较,沉降率下降了约24.4%;在酸的浓度为 $0.020\text{--}0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,抗HCl氧化的能力提高了92.6%–

95.7%,抗 $\text{HNO}_3$ 氧化的能力提高了86.1%–93.8%.

## References

- Ginder, J. M. Rheology controlled by magnetic fluids. In: Immergut, E. Ed. Encyclopedia of applied physics. New York: VCH, 1996: 487
- Wang, D. H.; Liao, W. H. *Smart Materials and Structures*, **2005**, **1** (14): 111
- Si, H.; Li, X. H. *Journal of Functional Materials*, **2006**, **37**(5): 727 [司 鹤, 李晓红. 功能材料, **2006**, **37**(5): 727]
- Rabinow, J. *AIEE Trans.*, **1948**, **67**: 1308
- Choi, J. S.; Park, B. J.; Cho, M. S.; Choi, H. J. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2006**, **304**(1): 374
- Lim, S. T.; Choi, H. J.; Jhon, M. S. *IEEE Trans. Magn.*, **2005**, **41** (10): 2745
- Li, L. C.; Guan, J. G.; Cheng, H. B.; Tao, J. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, **21**(7): 817 [李立春, 官建国, 程海斌, 陶剑青. 物理化学学报, **2005**, **21**(7): 817]
- Tang, L.; Liu, Q.; Zhang, P. *Journal of Functional Materials*, **2006**, **37**(4): 543 [唐 龙, 刘 奇, 张 平. 功能材料, **2006**, **37**(4): 543]
- You, W. W.; Peng, X. Q.; Dai, Y. F. *Optics and Precision Engineering*, **2004**, **12**(3): 330 [尤伟伟, 彭小强, 戴一帆. 光学精密工程, **2004**, **12**(3): 330]
- Jacobs, S. D.; Arrasmith, S. R. *LLE Review*, **1999**, **80**: 213
- Zhang, F.; Zhang, X. J. *Journal of Functional Materials*, **2002**, **33** (5): 490 [张 峰, 张学军. 功能材料, **2002**, **33**(5): 490]
- Shafir, S. N.; Lambropoulos, J. C.; Jacobs, S. D. *Precision Engineering*, **2007**, **31**: 83
- Kordonski, W. I.; Jacobs, S. D. *International Journal of Modern Physics B*, **1996**, **23–24**(10): 2837
- Pu, H. T.; Jiang, F. J. *Chemical Industry and Engineering Progress*, **2005**, **24**(2): 132 [浦鸿汀, 蒋峰景. 化工进展, **2005**, **24**(2): 132]
- Guan, X. C.; Ou, J. P.; Li, J. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2001**, **17** (5): 592 [关新春, 欧进萍, 李金海. 物理化学学报, **2001**, **17**(5): 592]
- Cheng, H. B.; Qu, W. L.; Zhang, J. *Journal of Functional Materials*, **2006**, **37**(5): 811 [程海斌, 瞿伟廉, 张 剑. 功能材料, **2006**, **37**(5): 811]
- Fang, F. F.; Jang, I. B.; Choi, H. J. *Diamond and Related Materials*, **2007**, **16**(4–7): 1167
- Parka, B. J.; Janga, I. B.; Choi, H. J.; Pichb, A.; Bhattachary, S.; Adler, H. J. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2006**, **303**(2): 290
- Taylor, L. S.; Langkilde, F. W.; Zografi, G. *J. Pharm. Sci.*, **2001**, **90**(7): 888
- Paolantoni, M.; Sassi, P.; Morresi, A.; Santini, S. *J. Chem. Phys.*, **2007**, **127**(2): 024504
- Wang, Q. W.; Yang, Y. H.; Gao, H. B. Hydrogen bonding in organic chemistry. Tianjin: Tianjin University Press, 1993: 1–16 [王庆文, 杨玉桓, 高鸿宾. 有机化学中的氢键问题. 天津: 天津大学出版社, 1993: 1–16]
- Jiang, F. J.; Pu, H. T.; Yang, Z. L.; Yin, J. L. *New Carbon Materials*, **2007**, **24**(4): 373 [蒋峰景, 浦鸿汀, 杨正龙, 殷俊林. 新型炭材料, **2007**, **24**(4): 373]