

磁性粒子浓悬浮体系沉降稳定性的光学表征^{*}

江万权^a, 朱春玲^a, 朱玉瑞^a, 陈祖耀^{a**}, 张培强^b

(中国科学技术大学 ^a化学系 ^b力学和机械工程系, 合肥 230026)

摘要: 报道一种新的磁性粒子浓悬浮体系沉降稳定性的表征方法。对均匀分散的磁性粒子浓悬浮体系,采用定时光度测量法对其沉降稳定性进行表征,可以得到一定时间内粒子沉降的定量数据。此方法可用于低体积分数磁流变液沉降稳定性的表征。同时,对比分析表明,在磁性粒子浓悬浮体系中加入纳米级 TiO₂ 粒子,能使制备的磁流变液稳定性显著增强。

关键词: 磁性粒子浓悬浮液;沉降稳定性;光学表征方法

中图分类号:TB34 文献标识码:A

1 引言

磁流变液(Magnetorheological suspensions, MRS)是由微米级磁性颗粒均匀分散在特定溶剂中组成的磁性粒子浓悬浮体系,在磁场下其流变学性能发生显著的变化,即产生所谓的磁流变效应(Magnetorheological effect, MRE)。由于磁流变液具有机电耦合效应、对外加磁场响应快速灵敏、同时具备较强力学性能和良好的稳定性,因此在减振器、阻尼器等控制器件和大型工程防震减震方面具有广泛的应用前景,是近年来功能材料研究中引人注目的一种新材料^[1-5]。

组成磁流变液的微米级磁性颗粒由于本身固有磁矩作用力和重力的双重作用,很容易团聚并快速下沉,而沉降后的颗粒由于磁性力影响粒子之间紧密结合形成块状沉积物,很难进行再次的分散。MRS的快速团聚和沉降极大地限制了它在工程器件中的应用。对磁性粒子表面的物理化学修饰和处理可以部分解决这一问题。目前在磁流变液制备过程中,一般试图在颗粒表面均匀包裹一层表面活性物质,使磁性颗粒表面的活性中心被钝化或覆盖,粒子活性表面之间直接接触的机会减小,因而改善所制备磁流变液的团聚稳定性。此外,所采取的表面处理措施以及在体系中加入的添加剂可以显著改善粒子沉降的速度,但由于重力的作用在静置时间较长时磁性粒子的沉降问题仍然较为突出。因此,制备稳定性更优越的磁流变液具有非常重要的意义,也是工程器件对材料制备提出的迫切要求。显然,沉降稳定性对于磁流变液的制备和使用都至关重要。在当前的磁流变液研究中,尚无公认的评价体系对磁流变液的沉降稳定性进行评价,对沉降稳定性的定量表征也未见有报导。对于悬浮分散体系,激光粒子散射法是表征其沉降稳定性的理想方法,尤其适用于以布朗运动为主的胶体分散体系。但对于微米级磁性粒子浓分散体系,由于其分散溶剂的粘度一般较大,粒子本身的颜色较深,体系对光的吸收很强,因此无法应用激光粒子散射法来表征体系沉降稳定性。本文提出一种新的实验方法,利用光学方法对磁流变液的沉降稳定性进行表征,可以定量地测定出一定时间内磁性粒

^{*} 国家自然科学基金(No. 19772049)及中国科学技术大学材料力学行为和材料设计实验室资助。

^{**} 通讯联系人, Email: czy@ustc.edu.cn

收稿日期:2001-08-14;修回日期:2001-08-25。

子沉降的比例,并通过对比实验,考察不同磁性粒子浓悬浮体系的沉降情况,发现加入纳米物质的悬浮体系其沉降稳定性明显增强,增强效应的大小与纳米物质的种类和加入量密切相关。

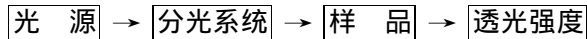
2 实验部分

2.1 磁性粒子浓悬浮体系的制备

分别采用经化学修饰的市售羰基铁粉和还原铁粉制备磁性粒子浓悬浮体系^[6]。磁性粒子的粒径范围在 3 ~ 20 μm 之间,不同粒度的原料粉体再经过特定物理或化学方法处理后,与适当的有机溶剂以一定的体积比混合配料,并加入适量的表面活性剂以及 TiO_2 纳米粒子,制备具有一定稳定性的磁性粒子浓悬浮液。在制备过程中加入的纳米 TiO_2 粒子平均粒径在 20 nm 左右。制备磁性粒子浓悬浮体系的微米磁性颗粒和纳米粒子基本为球形,典型实验条件选用平均粒径为 6 μm 、粒径分布范围较窄的羰基铁粉。所制备的悬浮体系类型包括不同体积比的磁性粒子与溶剂混合以及含有不同纳米粒子/磁性粒子重量比的磁性粒子浓悬浮体系。

2.2 光度测量方法

将所制备的磁性粒子浓悬浮物质置于 721 型分光光度计改进的密闭光路中,选择混合表面活性剂的溶剂或均匀分散有表面活性剂及纳米颗粒的溶剂作为参照物,选择合适的测定波长(视透过光的强度决定)和测定灵敏度。间隔一定的时间测定透过光的强度,由此换算出沉降粒子的量。测量原理框图如下:



2.3 对比方法

为与光度测量表征方法进行对比,制备的样品同时采用定时定量采样化学分析法对沉降稳定性进行表征,并与光度测量方法的结果进行对照。

2.4 磁性粒子浓悬浮体系力学性能测试

样品在不加外磁场时,用 NXS-11 旋转型粘度计(成都仪器厂)测定样品的零场粘度;动态剪切应力使用自制的旋转型磁流变液动态剪切应力测试仪测定,外加磁场为 0300 mT。

3 结果和讨论

3.1 测定条件选择

对于满足朗伯-比耳定律的稀溶液,分光光度法可以很方便地测定出待测溶液的浓度。透光率很小的高浓度溶液,可以采用差示光度法进行测定。对于磁性粒子浓悬浮体系,由于其较大的粘度和很深的颜色,亦需要采用差示方法进行测定。由于磁性粒子浓悬浮体系并不满足朗伯-比耳定律对测定体系的要求,实验中采用与测定样品组成类似的组分作为参照对象,测量透过光的强度。测定样品在沉降过程中,某一层面的粒子浓度将出现由大到小的过程。首先分析样品可能出现的组成,制备出与测定样品在沉降过程中类似组成的悬浮体系标准系列。测量标准系列透过光的强度,对标准系列作出光强度与粒子浓度的关系曲线,此曲线近似于满足朗伯-比耳定律。这样,测定样品随时间变化的透过光强度,再用这一强度值与标准值比较,就可以求出粒子的浓度,从而测定出样品在一定时间一定层面的粒子沉降量。必须指出,由于磁性颗粒颜色较深,即使采用差示光度法以及类似标准样品对比,光度测定法只能测量低体积分数的悬浮体系。方法适用的磁性粒子体积分数小于 15% 的体系,而沉降稳定性化学分析表征法则没有限制。

3.2 对不同样品的光度测量

2001年10月

CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS

Oct. 2001

结果表明,制备的磁性粒子浓悬浮液体体系的稳定性随着体系中磁性粒子体积分数的增大而增大,但零场粘度也随之增大(表1)。这一结果与对比方法即沉降稳定性化学分析表征法得到的结论完全一致。随着体系中磁性粒子的增多,体系粘度增大,单个粒子的自由度减小,粒子在重力作用下其下沉的阻力也越大,因而沉降的速率略微降低。但磁性粒子体积分数的增大,一方面必然导致体系零场下的粘度增大,体系的流动性变差,影响其在器件中的应用,另一方面将使制备的磁流变液成本升高。在浓磁性悬浮体系中加入一定量的纳米 TiO_2 粒子以后,体系的零场粘度有一定程度的增大,但体系的稳定性亦有明显增强。对于介质是连续相的悬浮体系,粒子沉降速率与球形颗粒和分散介质的密度差成正比,与介质粘度成反比^[7]。也就是说,对于一定大小的球形粒子而言,粒子因重力而沉降的速率取决于磁性颗粒和介质的密度差以及介质的粘度。在悬浮体系中加入纳米粒子,使体系的粘度明显增大,因此能提高体系的稳定性。表1中4、5、6号样品均是在3号样品的基础上,加入一定量的纳米粒子,可见24小时沉降量明显降低。实验结果同时显示,纳米粒子的加入对悬浮体系的力学性能也有一定的影响,其影响程度与加入量密切相关。一定量纳米粒子的加入能使动态剪切应力增大,但过量的加入纳米粒子将使体系变成粘稠状物,难以测定其剪切应力。

表1 不同样品的沉降分析对比

Table 1 The comparison sedimentation stability of different samples

Samples	Composition	Initial viscosity/Pa s	Amounts of sedimentation in 24h/%	Shear stress/kPa*
1 #	3% Fe	0.10	99.5	2.0
2 #	5% Fe	0.13	95	4.4
3 #	10% Fe	0.25	90	7.8
4 #	10% Fe + 1.0% TiO_2	0.28	85.5	8.2
5 #	10% Fe + 2.5% TiO_2	0.35	80	8.5
6 #	10% Fe + 5.0% TiO_2	0.56	65	9.0

* At $B = 300 \text{ mT}$.

3.3 光度法与化学含量表征法的对比

光度测量法在磁性颗粒体积分数较低时,能够得到较准确的结果。图1是对同一样品同时用光度测量法及沉降稳定性化学分析表征法结果的对比。为使图形能更清楚表示出测定值,光度法和化学含量表征法的取样时间略微错开,两者测定结果基本重合。

3.4 不同体系的沉降稳定性

图2给出了光度测量法对三个样品沉降情况的分析结果,加入一定量的纳米粒子的样品(1%和2.5% TiO_2)和相同体系未加入纳米粒子的样品沉降曲线。对比常规磁性粒子浓悬浮液体和加入纳米物质的磁性粒子浓悬浮体系,可以看出两者的沉降性能有一定的变化。虽然磁性粒子沉降速率仍然较快,但加入纳米 TiO_2 的体系沉降稳定性明显要优于常规体系。纳米物质的加入,使得它与溶剂共同构成的分散介质的密度增大,这样分散介质与

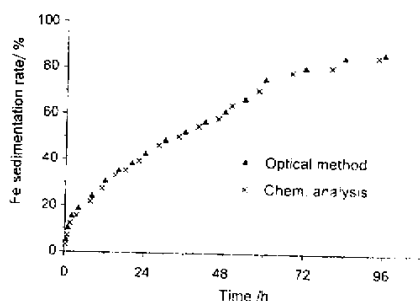


图1 光度测量与化学分析法测量结果的对照

Fig. 1 The comparison results between optical and chemical analytic methods

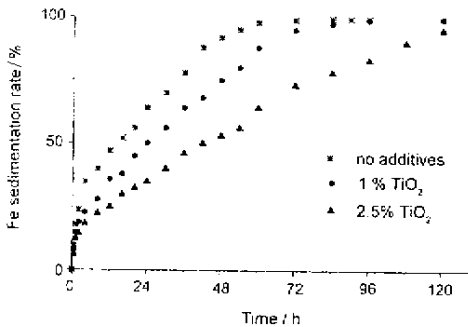


图2 纳米粒子的加入对磁性粒子浓悬浮体系沉降性能的影响

Fig.2 The effect of nano-particles on sedimentation stability

磁性颗粒的密度差减小,使两者的密度更加“匹配”增大了分散体系的稳定性。而且纳米物质的加入,使分散介质的密度增大,分散介质的粘度也有所增加,因此颗粒的沉降速度可以明显减小。此外,在磁性粒子浓悬浮液体中加入纳米物质以后,纳米物质本身由于布朗运动能够克服重力的作用,颗粒均匀分散在溶剂中,在体系中的不断运动和多次碰撞也消耗磁性颗粒下降时的动能,对微米尺寸的磁性颗粒聚集和沉降起到阻碍的作用,并且能够“支撑”下沉的微米磁性颗粒,因而使悬浮体系的稳定性增加。同时,采用化学分析表征法对沉降情况的分析也得到与光度测量表征同样的结论。

4 结 论

力学性能和沉降稳定性是磁流变液两个非常重要的指标。对于浓悬浮体系稳定性的表征,需要更加定量的方法。本文采用光度测量方法,通过测定在一定时间内浓悬浮体系某一层层粒子沉降的比例来评价其沉降速率,可以得到较好的结果。此方法同样适用于磁流变液沉降稳定性的表征。而在磁性粒子浓悬浮体系中加入纳米物质,可以很有效地增加磁流变液的稳定性。另一方面,纳米物质的添加,使体系初始粘度有所增大,而大量非磁性纳米粒子的加入,可能会导致浓悬浮体系力学性能的降低。因此,在磁流变液的制备过程中,适当的种类和适量的纳米添加物质可能会使所得到的磁流变液稳定性更好,更加均匀,性能也更加优越。

参 考 文 献

- [1] Phule P, Ginder J, Jatkar A. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1997, **459**:99
- [2] Fujita T, Yoshimura K, Seki Y, Dodbiba G, Miyazaki T. *Proc. of the 7th int. conf. on ERF, MRSs*, Editor Tao R. Honolulu, Hawaii, July, 1999:709
- [3] Kordonski W, Golini D. *Proc. of the 6th int. conf. on ERF, MRF and their Appl.*, Editor Nakano M, Koyama K. Yonezawa, Japan, July, 1997:837
- [4] Lemarie E, Bossis G. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1991, **24**:1473
- [5] Zhu Y, Mcneary M, Breslin N, Liu J. *Proc. of the 6th int. conf. on ERF, MRF and their Appl.*, Editor Nakano M, Koyama K. Yonezawa, Japan, July, 1997:478
- [6] Jiang Wanquan (江万权), Tan Xinlu (唐新鲁), Zhang Guochun (张国春), Jin Yun (金昀), Zhu Yurui (朱玉瑞), Chen Zuyao (陈祖耀), Zhang Peiqiang (张培强). *Mach. Sci. & Tech.* (机械科学与技术), 1998, **17**:125
- [7] Zhou Zukang (周祖康), Gu Tiren (顾惕人), Ma Jiming (马季铭). *Colloid Chemistry* (胶体的化学基础), Beijing University Press (北京大学出版社), Beijing (北京), 1987

The Optical Characteristics Method of Sedimentation Stability for Dense Magnetic Particles Suspensions^{*}

Jiang Wanquan^a, Zhu Chunling^a, Zhu Yurui^a, Chen Zuyao^{a**}, Zhang Peiqing^b
(*a. Department of Chemistry, b. Mechanics & Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

Abstract A new method for characterization of dense magnetic particles suspension is presented. Spectrophotometric method to timing determination of amounts of settled micron magnetic particles in a dense particles suspension was used. When nano particles TiO₂ were added to the dense magnetic suspension, sedimentation stability of the system was evidently improved.

Key words Dense magnetic particles suspension, Sedimentation stability, Characterization of stability

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No.19772049) and mechanics behavior and design of materials laboratory of University of Science and Technology of China.

** To whom correspondence should be addressed, Email: czy@ustc.edu.cn