

1.3 分析测试

磁流体中铁含量的测定: 取 10mL 磁流体, 在马弗炉中 600℃ 灼烧 1h, 以热盐酸分解, 以 KCr_2O_4 氧化法分别测定磁流体总铁和二价铁含量。

2 结果与讨论

2.1 磁流体的制备

2.1.1 碱度和温度的影响

在制备过程中有两次要考虑到 pH 值的影响。首先, 磁流体是由 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 与 NaOH 混合、共沉淀之后制得的, 要求温度稍高, NaOH 过量, 对此, 人们研究得很多, 并有一致的结果^[8,9]。我们也进行了研究和证实, 结果见表 1, 有必要指出的是, 粒径大小和表面活性剂的包覆作用也会影响磁流体的磁性; 其次, Fe_3O_4 微粒清洗之后, 以表面活性剂进行包裹时, 要对温度和 pH 值进行调节以达到最佳吸附。在形成内层油酸钠包覆时, 应在碱性和稍高温度 (80℃) 条件下完成, 而油酸钠为强碱弱酸盐, 在水溶液中因水解而呈碱性, 此时可不调节 pH 值。进行第二层包覆时, 聚乙二醇-4000 为非离子性表面活性剂, 可使用酸性或碱性溶液。考虑要达到最大吸附, 应适当调高温度, 但又不能高于其浊点温度, 实验发现 40℃ 时包覆效果很好。pH 值等于 7 时, 制备所得磁流体粒径最小, 且稳定, 恰好和人体血液酸度相同, 因此使用于制成纳米药物的靶向材料。

表 1 温度和 pH 值对磁流体粒径的影响

Table 1 Effect on Particle Size of Magnetic Fluid by Temperature and pH Value

$T/^\circ\text{C}$	pH	$d(0.9)/\text{nm}$
30	9	116
30	11~12	101
60	9	93
60	11~12	81
90	9	178
90	11~12	165

2.1.2 表面活性剂的影响

Fe_3O_4 微粒必须借助表面活性剂才能均匀地分散在水相中。表面活性剂的分散作用可以克服范德华力所造成的颗粒凝聚、削弱静磁吸引力、改变磁性颗粒表面的性质, 使颗粒和基液浑成一体, 同时还可以防止磁性颗粒的氧化。 Fe_3O_4 微粒在水中带有正电荷, 因此可选择阴离子表面活性剂进行包覆。但是在进行了大量实验后我们发现单层包覆是很不稳定, 从化学的角度看这是因为表面活性剂的亲水基

和 Fe_3O_4 微粒表面结合后, 疏水的烷基伸入水中, 形成沉降。于是我们再用非离子性的表面活性剂 PEG-4000 进行第二次包覆。PEG-4000 的疏水基和油酸钠的疏水基结合, 亲水基伸入水中从而制备出稳定的双层表面活性剂包覆的磁流体, 如图 1。但是实验发现, 由于表面活性剂的包覆, 磁流体磁化强度减弱, 如图 2, Fe_3O_4 微粒在包覆前和包覆后的饱和磁化强度分别为 $4.22 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $3.38 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

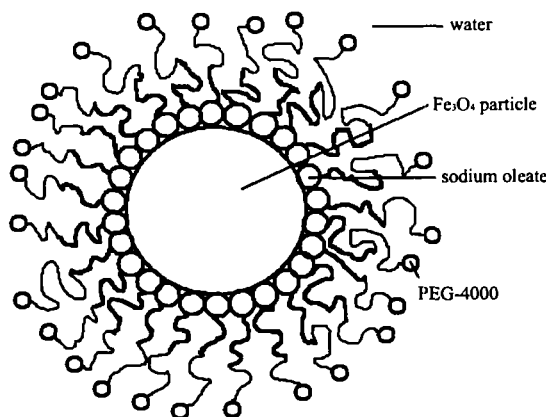


图 1 磁流体双层表面活性剂包覆结构图

Fig. 1 Structure of magnetic fluid enveloped by bilayer surfactant

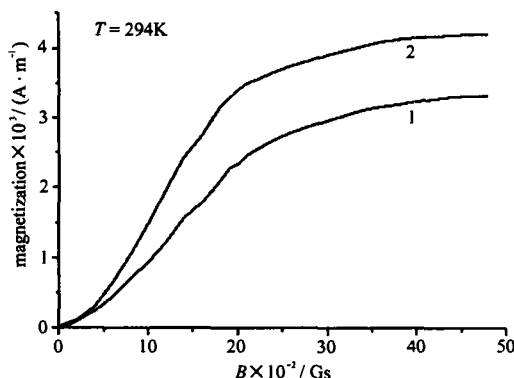


图 2 表面活性剂对磁流体磁性的影响

Fig. 2 Effect on magnetization of magnetic fluid by surfactants

- 1: Fe_3O_4 enveloped by bilayer surfactant
2: pure Fe_3O_4

同时, 实验发现表面活性剂加入顺序对磁流体的制备也有影响: 当先加入油酸钠再加入聚乙二醇时, 磁流体稳定且粒径小; 当两种活性剂同时加入时, 也可以制备出磁流体但粒径稍大; 而当先加入聚乙二醇再加入油酸钠时则有黑色团聚, 粒径很大。

2.1.3 最佳实验条件的确定

影响磁流体稳定性的主要因素是表面活性剂的种类和 pH 值, 我们通过三水平三因素的正交试验, 以确定最佳试验条件。由表 2, 可得出最佳制备条件: 油酸钠用量为 Fe_3O_4 理论质量的 20%; 聚乙二醇-4000 用量为 20%; pH 值为 7。从表 3 可知, 油酸钠用量对粒径影响最大; 其次为聚乙二醇-4000; pH 值在 11~7 的范围内影响最小。

表 2 正交实验表

Table 2 Orthogonal Experiment

sequence number	sodium oleate/%	PEG-4000/%	pH	particle size $d(0.9)/\text{nm}$
1	10	10	11	111
2	10	20	9	103
3	10	30	7	124
4	20	10	9	89
5	20	20	7	81
6	20	30	11	96
7	30	10	7	119
8	30	20	11	132
9	30	30	9	148

表 3 磁流体粒径测定方差分析表

Table 3 Variance Analysis of Magnetic Fluid Particle Size

source of variance	summation of square	degree of freedom	mean-square variance	F statistic
sodium oleate	2952.5	2	1476.3	22
PEG-4000	574.4	2	284.2	4.3
pH value	54.9	2	24.5	0.41
radom error	134.2	2	67.1	—
summation	3716	8	—	—

但实验发现, 当 $\text{pH} \geq 12$ 时, 磁流体很快沉降; $\text{pH} \leq 6.5$ 由于油酸根和 H^+ 结合生成油酸, 磁流体立即与表面活性剂团聚形成黑色的油渣状大团, 所以当体系 $\text{pH} \leq 6.5$ 或 $\text{pH} \geq 12$ 时, pH 值是影响磁流体制备的主要因素。

2.1.4 超声震荡的影响

利用超声波进行分散, 是在磁流体制备过程中引入的新技术^[10]。超声波所产生的瞬态高温效应、空化效应, 在很小的范围内形成高达数千大气压的压力, 从而可以在固体或液体内部产生巨大的粉碎力。 Fe_3O_4 生成阶段, 使用超声波, 可以防止 Fe_3O_4 晶粒长大; 加入表面活性剂之前的超声则可以使洗涤过程中生成的团聚体再次被粉碎。超声既可以形成乳液, 也可以破乳, 因此在加入表面活性剂之后, 进行短时间超声震荡即可。表 4 反映了超声震荡作用对磁流体粒径的影响。故选择在 Fe_3O_4 生成阶段震荡 60min, 而加入表面活性剂之后只震荡 15min。

表 4 超声震荡作用对磁流体粒径的影响

Table 4 Effect on the Particle Size of Magnetic Fluid using Ultrasonic

A/min	B/min	$d(0.9)/\text{nm}$
60	30	116
60	15	81
0	30	239
0	15	317

A: Time using ultrasonic when Fe_3O_4 particles were synthesized

B: Time using ultrasonic when Fe_3O_4 particles were enveloped by surfacant

2.1.5 其他因素的影响

理论上 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的物质质量比为 1:2, 但考虑到 Fe(II) 在制备及以后过程中的氧化作用, 参考了多篇文献之后, 我们选用 2:3 的比例。经测定, Fe(II、III) 有 0.144mol, 为原始加入量的 96%, Fe(II) 含量为 0.048mol, 为原始量的 80%, 1 星期后测定 F(II) 含量为 0.043mol。说明 Fe(II) 在氧化后, 剩余部分与磁流体中 Fe(II) 理论值非常相近, Fe(II): Fe(III) 以 2:3 的比例加入符合要求。

NaOH 的加入速度也有一定的影响, 加入过快, 碱局部过浓, 粒径长大。我们使用自制的喷雾器, 均匀而分散地加入 NaOH, 效果良好。

很多报道在 Fe_3O_4 粒子生成过程中加入表面活性剂, 来防止 Fe_3O_4 里的长大, 但是, 在 Fe_3O_4 被包覆的同时, 也会有 Cl^- 和 Na^+ 被包覆, 基于双电层理论, 当 Cl^- 浓度达到 $3 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Fe_3O_4 就会沉降, 而制备过程中, 溶液中 Cl^- 浓度远远大于临界浓度, 以该法制备的 Fe_3O_4 微粒是极难洗净的。我们在制备 Fe_3O_4 磁性粒子时, 先采用喷雾和超声技术阻止 Fe_3O_4 粒子长大, 再在 Fe_3O_4 粒子洗涤后加入表面活性剂分散, 洗涤过程只需 1~2h, 大大缩短了磁流体的制备时间。

2.2 磁流体的表征

2.2.1 粒径测定

用激光粒度分析仪对磁流体的粒径分布进行测定, 结果如图 3。图中纵坐标表示小于某一尺寸的粒子的体积占有所有粒子总体积的百分比, 例如 $d(0.9)$ 表示占磁流体 90% 体积的粒子粒径小于 81nm。有必要说明的是, 测定所得结果并不是单个 Fe_3O_4 晶粒的大小, 而是多个晶粒的团聚体的粒径大小。

2.2.2 饱和磁化强度的测定

移取一定量的磁流体注入特制的玻璃管中, 以

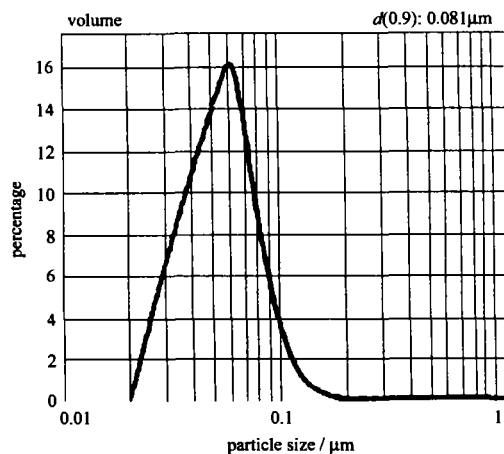


图 3 磁流体粒径分布图

Fig. 3 Size distribution of magnetic fluid

饱和磁化强度为 $4.86 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的镍为标准, 在磁天平上测定其饱和磁化强度为 $3.38 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$, 结果见图 2 的磁化曲线 1。

2.2.3 结构分析

取 100mL 磁流体冻干后, 在冷冻真空干燥机中干燥, 得到黑色絮状固体进行结构分析。

以外层包覆 PEG-4000 的磁流体与以外层包覆十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的磁流体进行对照, 其 X-射线衍射分析结果如图 4 所示。与 Fe_3O_4 标准谱图对照, 可以确定两种样品均为 Fe_3O_4 。其中以 PEG-4000 为外层表面活性剂制备的磁流体 XRD 谱图参数如表 5 所示。

图 5 为红外光谱图, 证实油酸钠结构的 COO^- ($1610 \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1420 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$)、 $-\text{C}=\text{C}-$ ($1700 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 、 950 cm^{-1}) 和聚乙二醇结构的缩合羟基 (3400 cm^{-1})、 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ (1096 cm^{-1}) 的吸收存在, 585 cm^{-1} 处的峰是 Fe_3O_4 的特征吸收峰^[11]。这些数据说明, 磁性粒子外层被包覆了油酸钠和聚乙二醇, 其结构在包覆过程中没发生改变。

2.3.4 丁达尔现象的观测

利用磁流体胶体可以观察到丁达尔现象, 但没

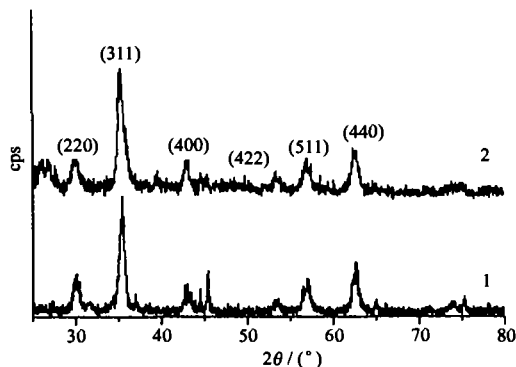


图 4 磁流体 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of magnetic fluid

1: PEG-4000 used as the outside layer

2: SDBS used as the outside layer

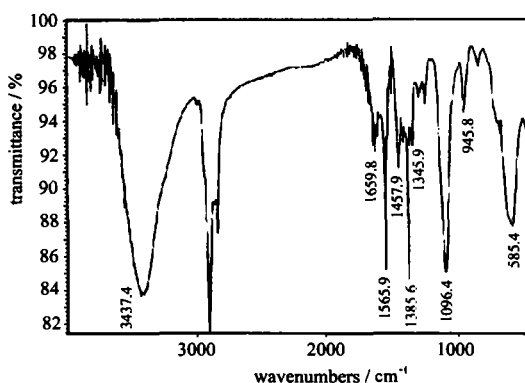


图 5 磁流体 IR 图

Fig. 5 IR spectrum of magnetic fluid

有人对此现象进行详细描述。在此, 我们对此描述如下: 把装有磁流体的蒸发皿(液面高度 $< 6 \text{ mm}$)置于方形磁铁上方, 可见到一到三条长方形乳褐色光环, 光环的大小随蒸发皿与磁铁间距离的减小而减小, 蒸发皿与磁铁完全接触时, 光环与磁铁大小相同。以新制得的上层带有大量泡沫的磁流体进行实验, 现象更加明显, 在磁铁中心的上方泡沫迅速向四周分散, 液面呈球面凸起明显高于四周, 同时观察到光环。而随着磁流体微粒的聚集, 凸起状逐渐平缓, 四周水溶液逐渐清澈, 而环绕着磁流体块的光环愈加

表 5 磁流体 XRD 谱图参数

Table 5 Indexing of Magnetic fluid XRD Patterns

hkl	220	311	400	422	511	440
$d(\text{standard})/\text{\AA}$	2.967	2.532	2.099	1.715	1.616	1.485
$d/\text{\AA}$	2.969	2.524	2.098	1.711	1.611	1.488
intensity	100	310	74	32	94	123
I/I_0	32	100	24	10	30	40
$I/I_0(\text{standard})$	30	100	20	10	30	40

清晰。丁达尔现象与磁流体粒子的大小及投射光线波长有关,当磁流体粒径小于投射光波长时,光波发生散射,此时就可以看所谓的“光环”。由于磁流体粒径只有几十纳米,所以丁达尔现象很明显。实验发现,磁流体粒径越小,“光环”越清晰,即丁达尔现象越明显。

参 考 文 献

- [1] ZHOU Qiang(周 强) *CN* 1039733A, 1990, 9, 21.
- [2] Shimoiizaka., Junzo *U. S US* 4, 094, 804, 1978, 6, 13.
- [3] Kanno Takao, Koda *U. S US* 4, 976, 883, 1990, 11, 11.
- [4] JIANG Bing-Zhi(蒋秉植), YANG Jian-Mei(杨健美) *Huaxue Jinzhan(Prog. in Chem.)*, 1997, 9(1), 69.
- [5] Kim D. K., Zhang Y., Voit W. et al *Journal of Magnetic Materials*, 2001, 225, 30.
- [6] LIU Ying(刘 颖), WANG Jian-Hua(王建华), WANG Chang-Bao(王长葆) et al *Runhua Yu Mifeng(Lubri. Eng.)*, 1997, 6, 52.
- [7] SHI Feng(施 锋), WU Min(吴 敏) *Shanghai Shengwu Yixue Gongcheng Xuebao(Shanghai J. of Biomed. Eng.)*, 1999, 20(4), 25.
- [8] Lifan S., Paul E. L., Hatton T. A. *Langmuir*, 1999, 15(2), 447.
- [9] LI Xue-Hui(李学慧), WU Ye(吴 业) *Huaxue Shijie(Chem. World)*, 1998, (1), 15.
- [10] ZHANG Jin-Hui(张津辉), JIANG Zhong-Hua(蒋中华), WANG Ren-Zhi(王仁芝) et al *Huaxue Tongbao(Chem. Letter)*, 1997, 9, 55.
- [11] Shafi K. V. P. M., Wize S., Prozorov T. et al *Thin Solid Film*, 1998, 318, 38.

Preparation of Water Base Bilayer Surfactants Enveloped Magnetic Fluid

CHEN Xiao-Qing* ZHANG Jun-Shan YANG Juan-Yu LIU Qin JIANG Xin-Yu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Fe₃O₄ magnetic particles were synthesized by chemical co-precipitation. Sodium oleate and poly(ethylene glycol)-4000 were used as bilayer surfactants to envelope the ultra-fine Fe₃O₄ particles. Then stabilized water base magnetic fluid was obtained. Experiments indicated that surfactants and pH value of the solution had great effect on the stability and size of the magnetic fluid when Fe₃O₄ particles were synthesized and enveloped. It was the first time to employ this method to prepare magnetic fluid. Using laser diffraction particle size analyzer we found that the average diameter of magnetic fluid was less than 84 nanometer. Its magnetization was measured on magnetic balance and the result amounted to $3.84 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$. Further more, XRD and IR analysis measurements were employed to substantiate the existence of Fe₃O₄ and surfactant structure. The magnetic fluid can be used as targeted-part of nanometer targeted drug delivery system.

Keywords: water base magnetic fluid bilayer surfactants magnetic targeted