复合材料学报 第 18 卷 第 3 期 8 月 2001 年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 18 No. 3 August 2001

文章编号: 1000-3851(2001)03-0014-04

# 铁/蛋白质复合微粒的结构及其磁流变性能

胡 林[1], 张朝平[1], 罗玉萍[1], 王作维[2], 蔡绍洪[1], 周鲁卫[2]

(1. 贵州大学 理工学院物理系、化学系, 贵阳 550025; 2. 复旦大学 物理系, 上海 200433)

**摘 要:** 磁流变液由于其具有较强的剪切应力而受到广泛重视。磁流变液最突出的问题之一是重力作用下的沉降。本文作者报道蛋白铁磁流变液的制备及蛋白铁表面结构的 XRD, TEM, IR 检测和磁流变性能、温度效应、沉降稳定性。结果表明, 蛋白铁实为晶体态 T-Fe 和非晶质蛋白质的复合物。蛋白铁磁流变液具有良好的磁流变效应, 且沉降稳定性大大优于一般羰基铁磁流变液。

**关键词:** 蛋白铁; 磁流变液; 流变学响应; 沉降稳定性; 温度效应

**中图分类号:** TM214 **文献标识码:** A

## STRUCTURE OF IRON/PROTEIN COMPLEX PARTICLE AND ITS MR PROPERTIES

HU Lin[1], ZHANG Chao-ping[1], LUO Yu-ping[1], WANG Zuo-wei[2], CHAI Shao-hong[1], ZHOU Lu-wei[2]

(1. Department of Physics, Chemistry in College of Science and Technology, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Magnetorheological fluid (MRF) has drawn much attention due to its powerful shearing stress. The yield stress of MRF is about ten times greater than that of electrorheological fluid (ERF). But a projecting question is the subsidence of particles as a result of gravity for magnetorheological fluid. Fe particles have been prepared with microemulsion, and being coated by protein, polymeric protein-Fe particles have been obtained. The preparation of MRF, and XRD, TEM, IR analysis of surface structure for protein-Fe have been reported in the paper. The magnetorheological, temperature effects and subsidence stability have been investigated also on MRF of protein-Fe. The results show that the protein-Fe is a complex particle composition from crystal T-Fe and non-crystal protein. The magnetorheological fluid has good magnetorheological effect, and its subsidence stability is excellent compared with the single carbonyl iron.

Key words: protein iron; magnetorheological fluid; subsidence stability; temperature effect

磁流变液和电流变液是近年来迅速发展起来的一种新型的智能材料。通常该材料呈液体状, 外磁场或电场作用时材料发生流变效应, 在流体和固体之间、软-硬之间进行快速、连续、可控、可逆的转变。人们通过对外场强弱的控制, 可在很短的时间内改变材料的粘滞等物理特性, 从而达到控制器件动力性能的目的。该功能用于机电一体化、智能化控制、传动、阻尼等方面, 比现有技术有很大的优越性[1]。由于磁流变液比电流变液材料的剪切应力大一个数量级左右, 在需要大剪切应力的场合大显身手, 因此, 磁流变液材料的研究一举成为人们关注的对象[2~4]。美国 Lord 公司将铁、钴、镍等按不同比例配制与基载液高速搅拌分散, 制成磁流变液, 其中固相体积分数 $\Phi$= 25 %, H = 7000 Oe 时, 静态剪切应力 f = 20 kPa~80 kPa[5]。白俄罗斯科学家将铁和 $\gamma$-$Fe_2O_3$ 与基载液充分混合后, 磁流变液的剪切应力比仅用纯铁时高 4 倍[6]。这些报导只讨论了磁流变液的磁流变强度, 而磁流变液中固相颗粒在重力作用下的沉降问题尤为突出, 沉降问题不解决, 磁流变液材料的推广应用就不能成为现实。因此, 磁流变液材料的沉降问题已上升为磁流变液材料研究中人们关心和探讨的热点。研究人士一致认为, 不要片面追求提高磁流变液强度, 研制综合性能满足应用要求的磁流变液, 才是推广磁流变应用技术的关键。

收稿日期: 1999-11-24; 收修改稿日期: 2000-04-04
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 19872021)和贵州省科学技术基金(983078)资助项目
作者介绍: 胡 林(1953), 女, 副教授, 主要从事凝聚态物理中电, 磁流变液材料及物性研究。

## 1　铁/蛋白质复合微粒磁流变液制备及微结构测定

### 1.1　铁/蛋白质复合微粒磁流变液的制备

材料：十二烷基硫酸钠(SDS) C. P，重庆南方化学试剂厂；异戊醇 A. R，中国医药公司北京采购供应站；正庚烷 A. R，北京金星化工厂；磷酸汀脂(TBP) A. R，上海试剂总厂；$NaBH_4$，Merck-Schu Chardt 公司，含量 79.6 %；明胶 C. P；$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ C. P，上海大场场南华工厂；实验用水为二次蒸馏水。

方法：先称取一定量 SDS 于 300 ml 烧杯中，加入 20 ml 磷酸汀脂，20 ml 异戊醇，一定量的 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$，混合后将于 50 ℃下加热溶解的明胶溶液 30 ml 缓慢加入，边加边搅拌，并保持混合液的温度为 50 ℃左右，待明胶加完后继续搅拌 1 h，制得 A 液。再取一定量的 NaBH4 于三口烧瓶中，加入 9 ml 异戊醇，60 ml 正庚烷，并将已在非极性溶剂油中浸泡过的羰基铁粉(< 2 μm)数克加入其中，搅拌 1 h 制得 B 液。最后，将 A 液缓慢倒入 B 液，边加边搅拌，加完后继续搅拌 20 min。然后水浴加热，在氮气保护下减压回流 1 h。用酮和热水多次洗涤去除残余物，抽滤，洗涤，于 80 ℃真空干燥，得到铁/蛋白质复合微粒粉体。取适量的此粉体与硅油混合搅拌后即可获得蛋白铁磁流变液。

### 1.2　铁/蛋白质复合微粒的结构和磁性

铁/蛋白质复合微粒经中科院地化所的日本理学电机公司生产的 DLMax-2200 型 X 射线衍射仪(XRD)检测分析，主要成分为晶态 T-Fe，并有很强的散射背底，表明蛋白质已经吸附在铁粒子表面。表面观测也表明，正是由于有蛋白质的包覆，铁/蛋白质复合微粒经水洗后也不氧化；X 衍射谱中只含有极少量 $Fe_2O_3$，如图 1 所示。用 JEM-2000FXⅡ型高分辨率透射电子显微镜(TEM)检测，微粒粉末的平均径度分布为 1 μm～1.7 μm；颗粒呈圆球形，如图 2 所示。TEM 形貌图中，深色圆球形部分是铁粒子，周围浅色纤维絮部分为高分子双螺旋结构的蛋白质。样品经中科院物理所磁学国家重点实验室的振动样品磁强计(VSM model 155)，最大磁场 8000 Oe 测定，比饱和磁化强度 $e_s$ 为 92.4 $Am^2/kg$。

### 1.3　铁/蛋白质复合微粒的 IR 测定

由蛋白质分子结构知，蛋白分子有三个可能与铁离子结合的位置，即碳端羧基的氧，氮端氨基的氮和酰基上的氮。蛋白铁样品经傅里埃变换红外光谱检测如图 4 所示。铁/蛋白质复合物微粒在

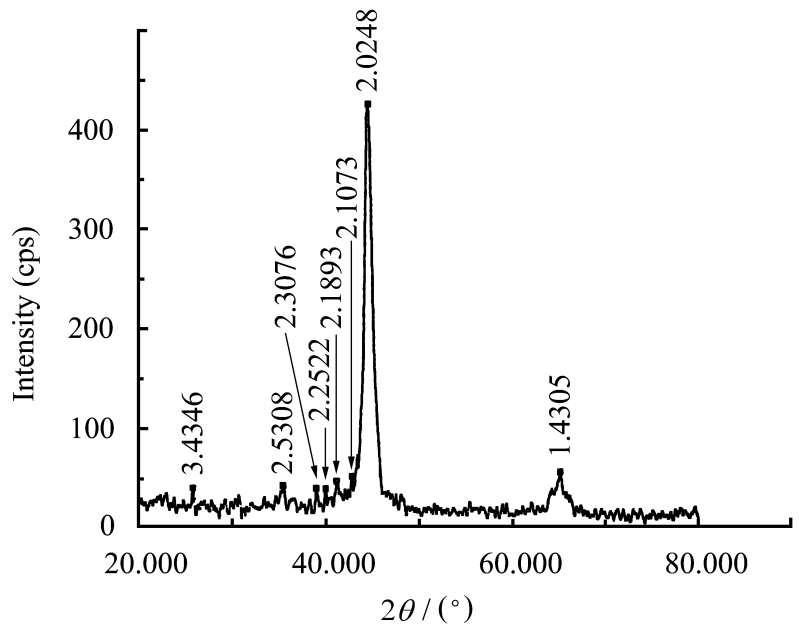


图 1　铁/蛋白质复合微粒的 XRD 谱图

Fig. 1　The XRD spectrum of iron/protein complex particle

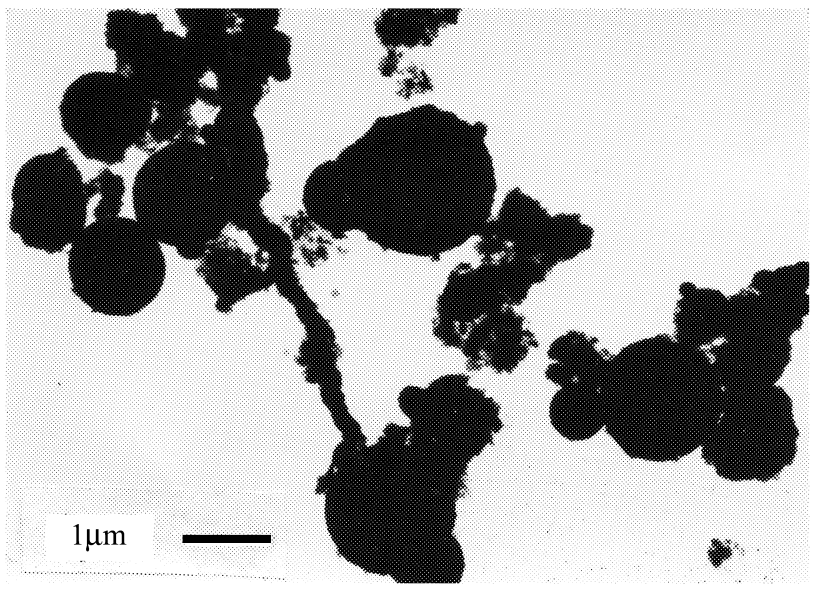


图 2　铁/蛋白质复合微粒的 TEM 照片

Fig. 2　The TEM photo of iron/protein complex particle

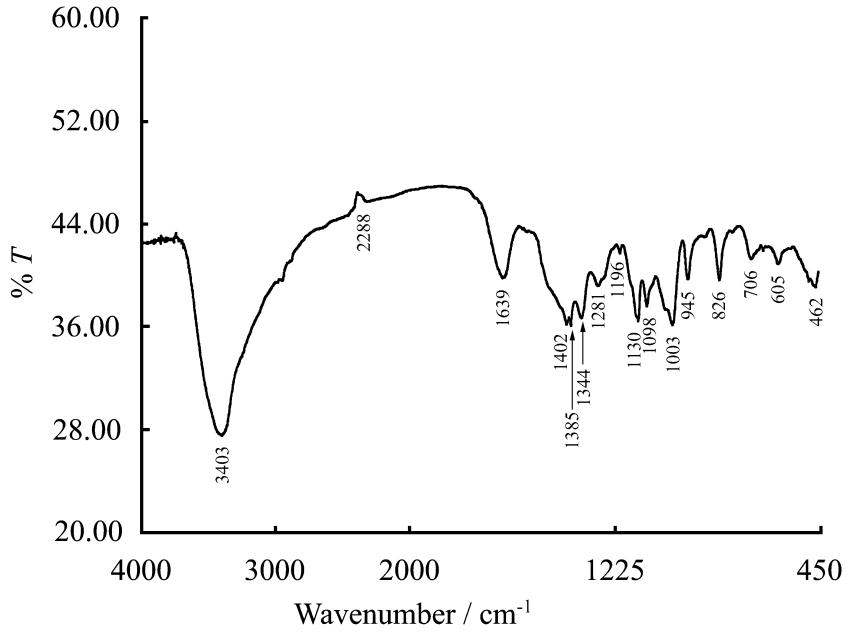


图 4　铁/蛋白质复合微粒的 IR 谱图

Fig. 4　The IR spectrum of iron/protein and complex particle

1700 $cm^{-1}$～1100 $cm^{-1}$区域的吸收峰表明，与酰基相连的氨基酸残基上的氧和氮与铁有一定的化学键合作用。1639 $cm^{-1}$强振动带对应于蛋白质中酰胺Ⅰ基团的伸缩振动；谱带 1402 $cm^{-1}$归属于对称的

COO⁻或 C-N 基团的伸缩振动; 谱带 1385 $cm^{-1}$和 1344 $cm^{-1}$对应于蛋白质中酰胺Ⅳ带中对称的 C-N 伸缩或 N-H 变形; 1281 $cm^{-1}$对应于酰胺Ⅴ带中 C-N-C 或 C-O 伸缩振动。以上结果表明, 铁与蛋白质分子中残基氨基的氮和羧基的氧均可能存在直接的键合作用。高波数的 3403 $cm^{-1}$是 N-H 键的伸缩振动; 1196 $cm^{-1}$和 1130 $cm^{-1}$为蛋白质中 CO 或 C-N-C 伸缩振动; 945 $cm^{-1}$归属于 $g_{CH}$或 $CH_2$ 摇摆; 826 $cm^{-1}$和 706 $cm^{-1}$分别对应蛋白质中 $g_{C\infty}$-基团环微动和 $g_{C\infty}$-基团变形; 605 $cm^{-1}$归属于 CiS-CH-顺式摇摆或 CH, $CH_2$ 摇动; 462 $cm^{-1}$归属于 $g_{CC-N}$变形。IR 谱的结果进一步证实蛋白质分子已经与铁发生化学键合作用。

## 2　铁/蛋白质复合微粒磁流变液材料的性能

### 2.1　铁/蛋白质磁流变液材料对磁场的流变学响应

铁/蛋白质磁流变液的力学实验是在自制的静态剪切屈服应力测定仪上进行。样品放在铜制的样品室中, 样品室长 100 mm, 宽 80 mm, 厚 20 mm(夹层)。测量时, 样品室夹在能产生零到一万高斯以上水平均匀磁场的 DCT-U85 型电磁铁的两个磁极中, 测试仪的动力与传动机构使竖直插在样品室中的剪切力专用测试杆以稳速平稳上升, 拉力传感器测出测试杆上的力, 通过变送器转换为电压信号在数字电压表上显示。为了保证测量数据的准确性, 每做一轮实验时, 需对传感器和磁场进行定标。剩磁是铁磁物质的固有属性, 为了消除剩磁给实验带来的误差, 必须每加一次磁场后都消磁。消磁是通过双向开关加反向电流予以实现的。图 3 为铁/蛋白质(蛋白铁)磁流变液对磁场的流变学响应曲线。可以看到, 蛋白铁磁流变液与羰基铁磁流变液相似, 具有良好的磁流变响应。当蛋白铁磁流变液中铁的体积占整个磁流变液体积的 9 %(固相体积分数 $\Phi$= 9 %), 磁场强度 H = 5000 Gs 时, 静态剪切屈服应力 f = 4.5 kPa。测量结果与羰基铁磁流变液中铁的体积分数为 9 %时的测量结果一致。这表明, 蛋白质包裹层不太厚时, 磁场作用远大于蛋白质对颗粒的空间位阻作用, 被磁化的颗粒沿磁场方向排列, 磁流变液体系的屈服应力增大。磁流变液的磁流变强度主要取决于磁性微粒的体积分数 Q 体积分数 $\Phi$增大, 材料的剪切屈服应力将显著增大[7, 8]。例如羰基铁磁流变液中 $\Phi$= 40 %, 磁场强度 H = 4000 Gs 时, 静态剪切屈服应力 f= 60 kPa[7]。

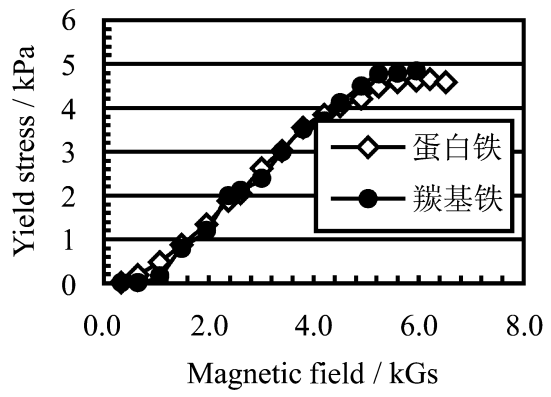


图 3　蛋白铁和羰基铁磁流变液的静态剪切屈服应力

Fig. 3　Static yield stress of MRF on protein-iron carbonyl iron

### 2.2　蛋白铁分散体系的沉降稳定性及温度效应

羰基铁磁流变液的剪切屈服应力虽然高, 但是纯铁颗粒在重力作用下的沉降非常显著, 必须添加多种聚合物表面活性剂方能改善沉降稳定性[9]。我们着手研制蛋白铁磁流变液。采用天然高分子蛋白质对铁微粒表面进行了化学方法的包覆处理, 含有众多基团的高分子蛋白质吸附在铁微粒的表面, 形成保护层阻止了颗粒之间的相互靠拢。实验测出, 包覆处理后的固相颗粒铁含量 72.07 %, 蛋白质含量 27.93 %, 其密度为 4.58 g/$cm^3$, 比羰基铁密度 6.81 g/$cm^3$有明显减小。同时, 蛋白质包覆处理增大了固相微粒的表面积, 这样就可大大降低固相颗粒的沉降速率。固相颗粒密度变小, 从而使分散体系中固/液的密度差减小。这与理论上减小颗粒沉降速度的要求相符合[10]。沉降观测实验表明, 我们配制的蛋白铁比传统羰基铁磁流变液的沉降速率明显减小。实验观测结果如图 5 所示。图中 a 为析出的基液油层高度, b 为沉降后悬浮液高度。可以看出经 50 h 后传统羰基铁磁流变悬浮液沉降至 30 %, 而蛋白铁与硅油配制的磁流变液 10 d 后只沉降至 85 %, 并不

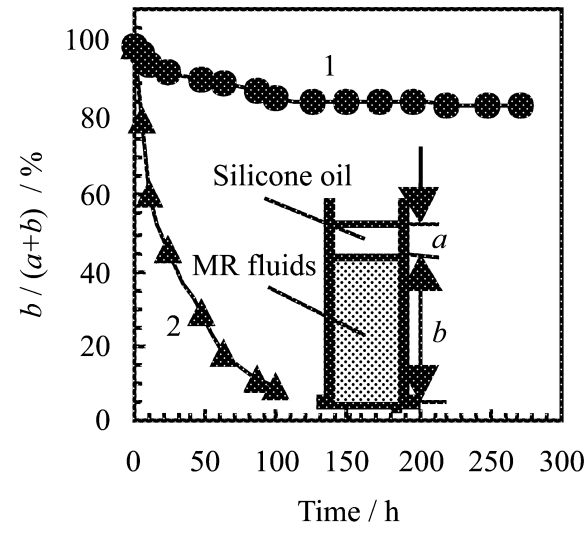


图 5　蛋白铁(曲线 1)与传统羰基铁(曲线 2)沉降比较

Fig. 5　Comparison of subsidence stability for protein-iron (curve 1) and classical carbonyl iron(curve 2)

再沉降, 5 个月后, 仍是如此。沉降稳定性大大优于传统的羰基铁磁流变液。蛋白铁磁流变液的变温实验在复旦大学物理系的磁流变液剪切测定仪上进行。低温由与铜夹层样品室连通的液氮容器罐提供, 高温由夹层样品室底部的加热电阻提供, 热敏电阻监测样品实际温度, 实验数据的采集记录和图象处理由电脑控制系统完成。不同温度下样品的静态剪切屈服应力对磁场的流变学响应及温度效应如图 6 所示。测量结果表明, - 20 ℃～100 ℃温区, 蛋白铁磁流变液的静态剪切屈服应力对温度不是很敏感, 具有较好的温度效应。

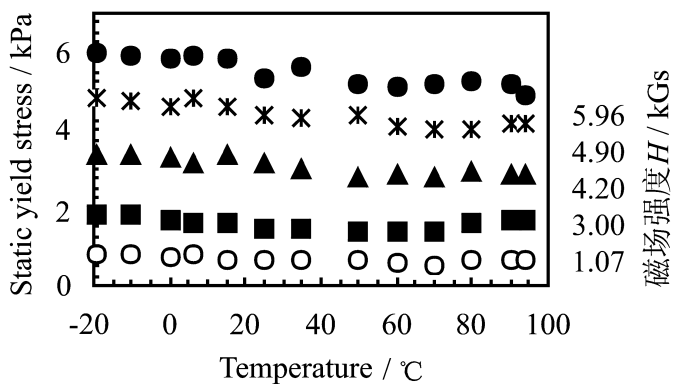


图 6　蛋白铁磁流变液静态剪切屈服应力与温度的关系

Fig. 6　Variation of static yield stress for protein-iron MRT with temperature

## 3　结　论

采用天然高分子蛋白质对强磁性铁粉进行化学方法的包覆处理, 方法简单易行。包覆后的铁粉微粒不氧化、整体密度小, 在铁颗粒表面形成保护层, 很好地改善了磁流变液分散体系的聚结和分散稳定性。经 XRD, TEM, IR 检测表明, 蛋白质分子与铁发生化学键合作用。蛋白铁保持了与羰基铁同样良好的磁流变效应, 并获得显著的沉降稳定性。在 - 20 ℃～100 ℃温区, 蛋白铁磁流变液的静态剪切屈服应力具有较好的温度效应, 表明蛋白铁磁流变液是一种性能良好的磁流变材料。

致谢: 作者感谢中科院物理所、复旦大学物理系和中科院地化所的协助与支持。

## 参考文献:

[1] 陆坤权, 邹宪武. 液态物理进展(Ⅰ)[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 1997. 2.

[2] Margida A J, Weiss K D, Carlson J D. Magnetorheological materials based on iron alloy particles[J]. International Journal of Modern Physics B, 1996, 10(23～24): 544.

[3] Zhu Y, McNeary M, Breslin N, Lin J. Effect of Structures on Rheology in a Model Magnetorheological Fluids[A]. Proceedings of the 6th International Conference on Electrorheological Fluids, Magnetorheological Suspensions and Their Applications [C]. 1997. 478. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.

[4] Shulman Z P, Kordonskii V I. Magnetohydrodynamics, 1984, 20(3): 233.

[5] Hayter J B, Pynn R. Structure factor of a magnetically saturated ferrofluid[J]. Phys Rev Lett, 1982, 49(15): 1103.

[6] Kordonsky W I, Demchyk S A. Additional magnetic dispersed phase improves the MR-fluids properties[J]. International Journal of Modern Physics B, 1996, 10(23～24): 613.

[7] 胡　林, 潘　胜, 周鲁卫, 等. 羰基铁磁流变液的性能. 液态物理进展(Ⅰ)[M]. 武汉大学出版社, 1997. 276- 282.

[8] 李秀错, 张留成, 金日光. 无机/有机复合微粒电流变和磁流变效应研究[J]. 机械科学与技术, 1998, 17(增刊): 142- 144.

[9] 胡　林, 张朝平, 梅光前, 等. 磁流变液聚结稳定性和沉降稳定性的研究[J]. 机械科学与技术, 1998, 17(增刊): 136- 138.

[10] 拉甫罗夫 N C. 胶体化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992. 185.