



بررسی اثر فعال کننده سطح بر کلوخه‌ای شدن نانو ذرات مگنتیت در فروسیال مغناطیسی

محمد قنبری^۱، ابراهیم قاسمی^{۲*}، سعید باغشاهی^۳، علی نعمتی^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم- تحقیقات، تهران، ایران، صندوق پستی: ۳۳۴۹-۳۴۱۵۵

۲- استادیار، گروه رنگدانه‌های معدنی و لعاب، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۳- دانشیار، گروه مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی^(ع)، قزوین، ایران، صندوق پستی: ۱۶۸۱۸-۳۴۱۴۹

۴- دانشیار، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۱۵۵-۱۱۳۶۵

تاریخ دریافت: ۹۰/۱۱/۱۶ تاریخ پذیرش: ۹۱/۷/۹ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۲/۶/۲۰

چکیده

در این تحقیق، تاثیر غلظت و زمان افزودن فعال کننده سطح بر کلوخه‌ای شدن، اندازه و خواص مغناطیسی نانو ذرات مگنتیت در فروسیال بر پایه نفت مورد ارزیابی قرار گرفت. نانو ذرات مگنتیت با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتز و سپس در نفت به عنوان مایع حامل پراکنده شدند. از اسید اولئیک به عنوان فعال کننده سطح استفاده شد. به منظور تشخیص نوع فاز تشکیل شده در سنتز و اندازه بلورک‌ها، از آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)، برای بررسی جذب فعال کننده سطح روی سطح ذرات، آزمایش طیف‌سنجی زیر قرمز (FTIR)، برای تعیین خواص مغناطیسی از آزمایش سنجش نیروی گرادیان متناوب (AGFM) استفاده و اندازه و توزیع ساختارهای کلوخه‌ای، با استفاده از آزمایش تفرق دینامیک لیزری (DLS) اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که افزودن فعال کننده سطح قبل از انجام واکنش نسبت به وضعیت پس از واکنش، تا حد زیادی از تشکیل کلوخه‌ها جلوگیری می‌کند. در صورت استفاده از حدود ۱۰٪ وزنی اسید اولئیک قبل از انجام واکنش، فروسیالی با میانگین اندازه هیدرودینامیکی ۲۱ nm و میانگین اندازه ذرات ۱۳ nm به دست می‌آید. مشخص شد که اندازه و توزیع کلوخه‌ها با تغییر مقدار و زمان افزودن فعال کننده سطح، تغییر می‌کند.

واژه‌های کلیدی: فروسیال، فعال کننده سطح، کلوخه‌ای شدن، مگنتیت، نانو ذرات.

Investigation of Surfactant Effect on Agglomeration of Magnetite Nanoparticles in Ferrofluid

M. Ghanbari¹, E. Ghasemi^{2*}, S. Baghshahi³, A. Nemati⁴

¹ Islamic Azad University Science and Research Branche, P.O.Box: 14155-3349, Tehran, Iran

² Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

³ Department of Technical and Engineering, Imam Khomeini International University, P.O.Box: Ghazvin, Iran

⁴ Department of Material Engineering, Sharif University, P.O.Box: 11365-11155, Tehran, Iran

Received: 05-02-2012

Accepted: 30-09-2012

Available online: 10-06-2013

Abstract

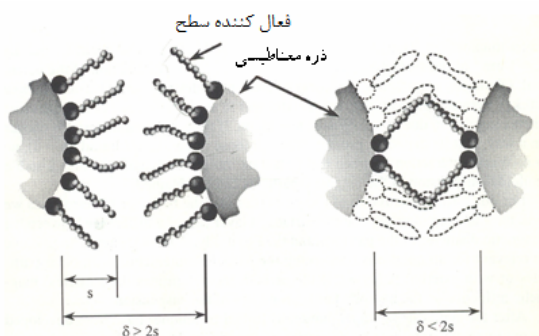
In this research the effects of surfactant concentration and its addition time in the synthesis procedure of kerosene based ferrofluid were investigated. Magnetite nanoparticles were prepared by co-precipitation method and were dispersed in Kerosene as carrier liquid. Oleic acid was used as surfactant. Powder X-ray diffraction was used to phase identification and crystallite size was calculated via scherrer formula. For investigating of surfactant adhesion on particles Fourier transform infrared spectroscopy was used. Magnetic properties were studied using alternative gradient force measurement. Size and distribution of agglomerates were studied by dynamic laser scattering. Results show that addition of surfactant before reaction effectively prevents from agglomeration. If oleic acid is added about 10wt% before reaction, hydrodynamic size and particle size will be 21nm and 13nm respectively. It was revealed that the size of agglomerates and their distribution are effectively changed when the concentration and addition time of surfactant is changed. *J. Color Sci. Tech.* 7(2013), 85-92© Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Ferrofluid, Surfactant, Agglomeration, Magnetite, Nanoparticles

۱- مقدمه

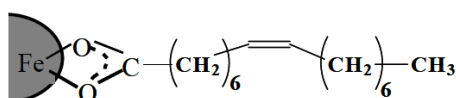
فروسیال‌ها سوسپانسیون‌های پایدار از نانوذرات مغناطیسی مانند Fe_3O_4 (مگنتیت)، $\gamma-Fe_2O_3$ (مگهمیت)، $CoFe_2O_4$ ، و غیره هستند که در یک مایع حامل مانند نفت، آب، روغن و غیره پراکنده می‌شوند [۱]. معمولاً ذرات مغناطیسی در این مواد دارای خاصیت ابر پارامغناطیسی و تک حوزه‌ای هستند. این مواد به دلیل خواص ویژه مغناطیسی و سیالیت دارای کاربردهای گسترده‌ای مانند جوهرهای چاپ، پوشش‌های هوشمند، بلندگوهای صوتی، انتقال دارو و غیره می‌باشند. میانگین اندازه ذرات پراکنده شده برای ماده مگنتیت برای پایداری مناسب و حفظ خاصیت ابر پارامغناطیسی حدود ۱۰ نانومتر است [۲]. یکی از بحث‌های مهم در قابلیت کاربرد فروسیال‌ها پایداری سوسپانسیونی است که تا حد زیادی به اندازه ذرات و کلوخه‌ها بستگی دارد. به منظور ایجاد پایداری در فروسیال‌ها و جلوگیری از به هم چسبیدن ذرات در اثر جاذبه واندروالس، سطح ذرات را از موادی به نام فعال کننده سطح^۱ می‌پوشانند. گفته می‌شود ضخامت این پوشش در حدود ۲-۳ nm می‌باشد و جنس آنها از مواد آلی است [۱]. استفاده از مواد فعال کننده سطح، بسته به اینکه سیال حامل از نوع آبی باشد یا آلی، متفاوت است و محدوده گسترده‌ای از مواد آلی را در بر می‌گیرد. شکل ۱ وضعیت ظاهری قرار گرفتن فعال کننده سطح را بر روی نانو ذرات اکسید آهن نشان می‌دهد. مادامی که فاصله سطح ذرات بیشتر از دو برابر ضخامت لایه فعال کننده سطح است هیچ برهم کنش دافعه‌ای دیده نمی‌شود. ولی با کاهش فاصله به کمتر از این اندازه، شاخه مولکول‌ها از حالت نظم اولیه خارج شده و به دلیل تمایل به حفظ آرایش اولیه نیروی رانش ایجاد کرده و حوزه رانشی در اطراف آن ایجاد می‌شود [۳]. در نتیجه ذرات با فاصله معینی از یکدیگر قرار گرفته و از کلوخه‌ای شدن^۲ ذرات پیشگیری می‌شود.

فعال کننده سطح با ضخامت ۲ nm سد انرژی در حد $20 K_B T$ ایجاد می‌کند که برای جدا نگه‌داشتن و پیشگیری از اتصال ناشی از برهم کنش واندروالس ذرات کافی است. در صورتی که فعال کننده سطح طوری انتخاب شود که خواص دی‌الکتریک آن با سیال حامل سازگار باشد، هیچ برهم کنش واندروالسی بین مولکول‌های فعال کننده سطح رخ نمی‌دهد و یک سوسپانسیون کلویدی پایدار به دست می‌آید [۱]. با این حال همواره تلاش برای به دست آوردن ذرات کاملاً جدا از هم و یک سامانه کاملاً پایدار مشکل است و معمولاً کلوخه‌ای شدن ذرات تا حدودی اتفاق می‌افتد. علت این موضوع به عواملی مانند تعدد برهم کنش‌های بین ذرات، محدودیت در انتخاب نوع سیال پایه و فعال کننده سطح و مشکل بودن کنترل ضخامت فعال کننده سطح مربوط می‌شود [۱، ۳]. مسئله کلوخه‌ای شدن ذرات به ویژه در فروسیال‌هایی که بر پایه آب ساخته می‌شوند حادتر است. چراکه در این حالت، قطبی بودن ذرات و بارهای سطحی نیز مطرح است.



شکل ۱: شمایی از دافعه فضایی شاخه‌های مولکول‌های فعال کننده سطح [۱].

در محیط حلال آلی، استفاده از اسید اولئیک برای پایداری سازی ذرات مگنتیت و مگهمیت مرسوم است [۴-۶]. این ماده یک اسید اشباع چرب به فرمول $C_{18}H_{34}O_2$ یا $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ است که با سطح اکسید آهن اتصال کووالانته برقرار می‌کند [۷]. در شکل ۲ تصویر نمادین از نحوه اتصال این فعال کننده سطح با سطح ذره اکسید آهن دیده می‌شود. علاوه بر این، استفاده از فعال کننده‌های سطحی مانند اسید لاریک [۹]، و اسید سیتریک [۱۰] نیز گزارش شده است.



شکل ۲: پایداری سازی ذرات اکسید آهن به وسیله اسید اولئیک [۱۱].

ژومان^۳ و همکارانش [۱۲] گزارش کرده‌اند که استفاده از دو لایه پوشش فعال کننده سطح بر روی سطح نانوذرات مگنتیت باعث افزایش میزان پراکندگی می‌شود. آنها از اولئیک سدیم به عنوان اولین پوشش و سدیم دودسیل بنزن سولفونات^۴ به عنوان دومین لایه پوشش فعال کننده سطح بر روی سطح نانوذرات استفاده کردند. پوشش اولئیک سدیم بر روی نانوذرات مگنتیت باعث شد که شکل ذرات کروی و متوسط اندازه ذرات ۱۰ nm شود. همچنین استفاده موثر از عامل‌های سطحی مانند اولئات سدیم و پلی‌اتیلن گلیکول برای پایداری سازی نانوذرات اکسید آهن در فروسیال پایه آبی نیز گزارش شده است [۱۳] عوامل مختلفی مانند جو واکنش [۱۴] نوع فعال کننده سطح، غلظت، زمان واکنش، و غیره بر اندازه ذرات و کلوخه‌ای شدن آنها تاثیر می‌گذارد. گرچه در منابع مختلف، بر استفاده از اسید اولئیک به عنوان فعال کننده سطح مناسب برای فروسیال‌های بر پایه نفت و روغن تاکید شده است ولی در خصوص تاثیر غلظت و زمان واکنش در

3- Xuman
4- SDBS

1- Surfactant
2- Agglomeration

۳-۲- بررسی خواص

از آزمون پراش پرتو X (XRD) به منظور تعیین نوع فاز و اندازه بلورکها استفاده شد. برای این کار، از دستگاه پرتو X مدل PW1800 از شرکت فیلیپس و لامپ مس استفاده شد. نمونه‌هایی که برای انجام این آزمایش مورد استفاده قرار گرفت به صورت پودر بود.

برای تعیین میزان پوشش سطح ذرات توسط فعال کننده سطح، آزمون FTIR انجام شد. برای انجام این آزمون از دستگاه مدل طیفسنج ترمو (NICOLET) مدل FTIR 870 و عدد موج از ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} استفاده شد.

همچنین برای انجام این آزمون، نمونه‌های اسید اولئیک خالص و نانوذرات مگنتیت بدون فعال کننده سطح، به عنوان نمونه‌های مرجع مورد ارزیابی قرار گرفتند.

برای تعیین کمیت‌های مغناطیسی و بررسی خواص مغناطیسی ذرات، از دستگاه سنجش نیروی گرا دیان متناوب (AGFM) مدل ۱۵۰ متعلق به شرکت مغناطش دقیق کاشان استفاده شد که مانند دو آزمون قبل نمونه‌ها به صورت پودر بودند.

برای تعیین توزیع اندازه ذرات و اندازه کلوخه‌های تشکیل شده، از آزمون پراش دینامیکی لیزر (DLS) استفاده شد برای این کار از دستگاه Malvern 3000 با دقت اندازه‌گیری بین ۵۰۰-۲ nm استفاده گردید. برای انجام آزمون ابتدا نمونه‌ها با اضافه کردن نفت، تا حد لازم برای عبور نور رقیق شد و قبل از اندازه‌گیری تحت فراصوت قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

نتایج الگوهای XRD در شکل ۳ آمده است. پیک‌های نسبتاً عریضی که در این شکل دیده می‌شود به کوچک بودن اندازه ذرات مربوط می‌شود. به دلیل شباهت زیاد بین داده‌های XRD بین مگنتیت و مگهمیت تمایز این دو فاز از هم آسان نیست. اما همان‌طور که گفته شده است چون سنتز تحت شرایط غیراکسیدانی انجام شده است احتمال وجود فاز مگهمیت کم می‌باشد [۱۶]. برای تعیین اندازه بلورک‌ها از رابطه شرر^۲ استفاده شد:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

که در آن λ طول موج پرتو X، β عرض نصف ارتفاع پیک اصلی صفحه یعنی (۳۱۱) و θ زاویه مربوط به پیک اصلی است. در جدول ۲ مقادیر محاسبه شده آورده شده است. ذکر این نکته لازم است که به دلیل کوچک بودن اندازه ذرات و تک حوزه‌ای بودن ذرات، اندازه بلورک‌ها با اندازه ذرات یکسان است.

حضور یا عدم حضور فعال کننده سطح بر اندازه ذرات تشکیل شده و میزان کلوخه‌ای شدن آنها منابع زیادی در دسترس نیست. از این رو نتایج این بررسی در این مقاله به عنوان دستاوردی نوین تلقی می‌شود. در این تحقیق، سعی کرده‌ایم که در یک فروسیال بر پایه نفت، به بررسی تأثیر غلظت و ترتیب افزودن فعال کننده سطح بر اندازه ذرات، کلوخه‌ای شدن و خواص مغناطیسی نانو ذرات مگنتیت بپردازیم.

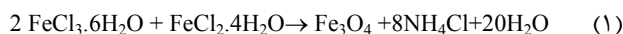
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

کلرید آهن III ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)، کلرید آهن II ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، آمونیاک، اسید اولئیک همگی در خلوص آزمایشگاهی بوده و از شرکت سیگما آلدريج^۱ تهیه شدند. نفت سفید نیز از نوع صنعتی انتخاب شد

۲-۲- ساخت نمونه های فروسیال

برای ساخت نانو ذرات مغناطیسی از روش هم رسوبی استفاده شد [۱۵]. فرآیندی که در آن نانو ذرات مگنتیت از دو نمک محلول ایجاد می شود مطابق واکنش ۱ می‌باشد:



ابتدا محلول آبی ۰٫۵ مولار از $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ جداگانه آماده و با نسبت ۲:۱ در داخل یک راکتور شیشه‌ای چند دهانه و در معرض گاز نیتروژن مخلوط شد. سپس برای هر نمونه مقدارهای مختلف اسید اولئیک طبق جدول ۱ اضافه شد. پس از ۱۰ دقیقه، ۷۰ ml آمونیاک به سرعت به راکتور اضافه کرده و به مدت ۱۵ min با هم‌زن مکانیکی با سرعت ۶۰۰ rpm هم‌زده شد. در این مرحله، رسوبی سیاه رنگ تشکیل شد که نشان‌دهنده تشکیل ذرات Fe_3O_4 بود که با جدا کردن رسوب و چند مرتبه شستشو، در داخل نفت پراکنده و با استفاده از هم‌زن مکانیکی در سرعت بالا به خوبی پراکنده شد.

جدول ۱: مقدار و زمان اضافه شدن اسید اولئیک.

| نمونه | مقدار و زمان اضافه شدن اسید اولئیک (wt%) |
|-------|--|
| FFSO1 | ۱۰٪، قبل از افزودن آمونیاک |
| FFSO2 | ۱۰٪، بعد از شستشوی نهایی |
| FFSO6 | ۴٪، بعد از شستشوی نهایی |

1- Sigma Aldrich

2- Scherrer

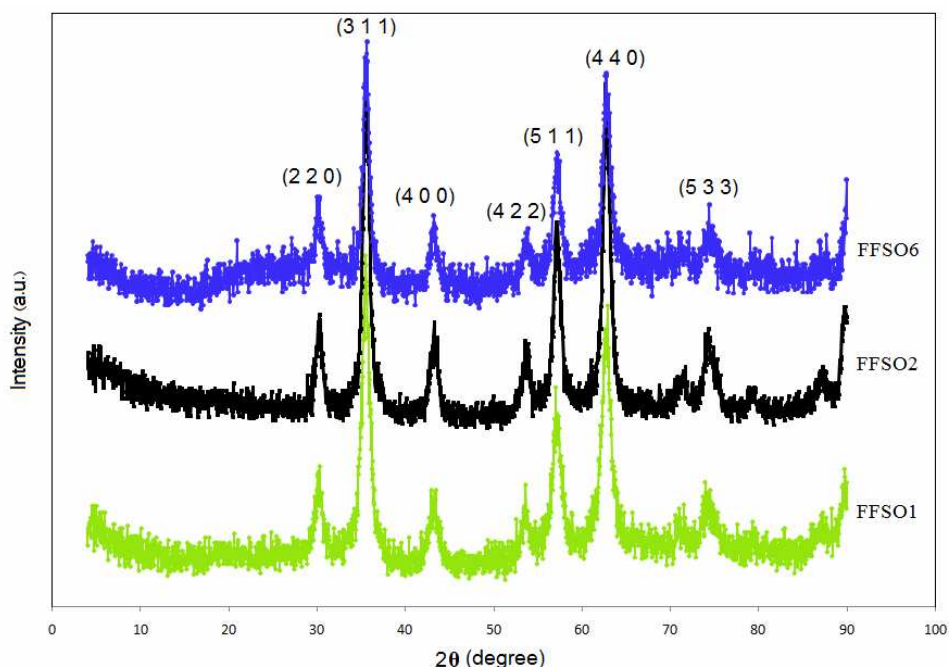
وجود آنکه عامل سطحی پس از پایان واکنش به سامانه افزوده شده است ولی افزایش مقدار فعال کننده سطح، موجب کاهش اندازه بلورکها شده است. این موضوع نشان می دهد که فرآیند رشد ذرات هنگام افزودن عامل سطحی پایان نیافته و به همین دلیل مقدار فعال کننده سطح بر کنترل رشد بلورکها موثر است.

نتایج حاصل از آزمون FTIR برای اسید اولئیک خالص، نفت، نانو ذرات مگنتیت بدون فعال کننده سطح و همچنین نمونه های FFSO1، FFSO2 و FFSO6 در شکل ۴ نمایش داده شده است. اسید اولئیک خالص دارای دو پیک جذب تیز در عدد موج 2855 و 2930 cm^{-1} می باشد که این دو پیک به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوند (C-H) در گروه متیل و متیلن می باشد. مشخصه اسید اولئیک پیک جذبی در عدد موج 1785 cm^{-1} می باشد که نشان دهنده کشش (C=O) می باشد. پیک های موجود در عدد موج 1464 و 938 cm^{-1} مربوط به پیوند (O-H) صفحه ای و غیرصفحه ای می باشد. پیک موجود در عدد موج 1712 cm^{-1} نشان دهنده باند کششی کربونیل است. پیک پهن جذبی در محدوده 3200 تا 3600 برای مگنتیت نشان دهنده ارتعاشات کششی پیوند (O-H) برای آب و پیک موجود در 1411 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاشات کششی پیوند (C-O) می باشد.

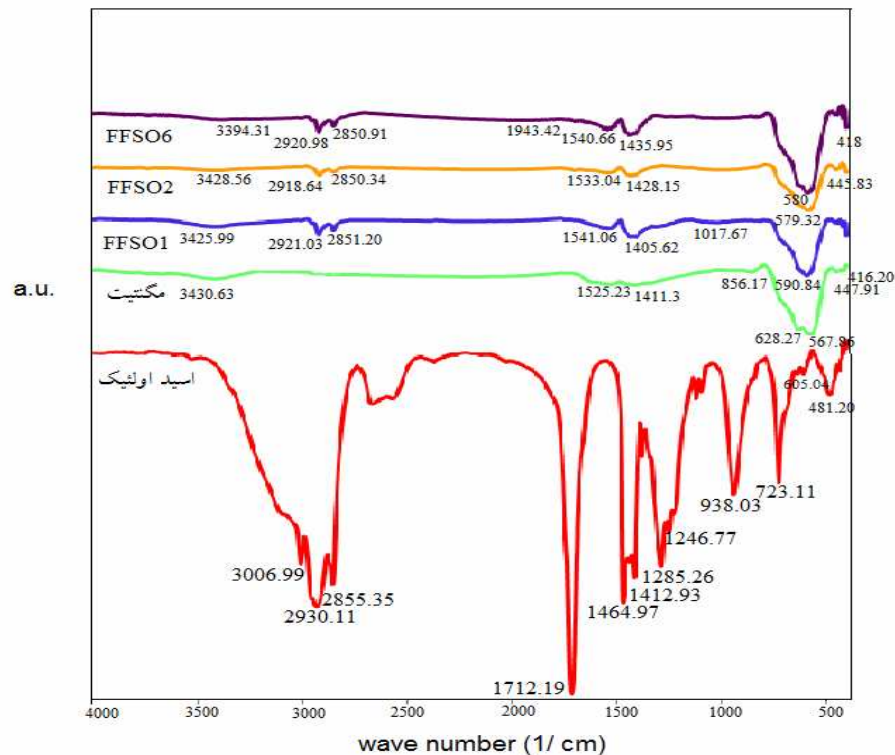
جدول ۲: اندازه بلورکهای به دست آمده از رابطه شرر.

| اندازه بلورکها (nm) | نمونه |
|---------------------|-------|
| ۱۲٫۸ | FFSO1 |
| ۱۴٫۲ | FFSO2 |
| ۱۶ | FFSO6 |

طبق این جدول، نمونه ای که فعال کننده سطح قبل از واکنش اضافه شده دارای اندازه ذرات کوچکتری است و بیشترین اندازه به نمونه ای مربوط می شود که فعال کننده سطح پس از پایان مراحل شستشو اضافه شده است. این نشان می دهد که حضور فعال کننده سطح در هنگام واکنش موجب کاهش اندازه ذرات می شود. به عبارت دیگر، ذرات مگنتیت در هنگام جوانه زنی، به دلیل سطح فعال و انرژی سطحی بالا، قابلیت جذب قابل توجهی دارند. از این رو در حضور عامل سطحی زمینه برای حمله شاخه ها بر روی سطح فراهم شده و ذرات اولیه به سرعت احاطه می شوند. بنابراین رشد ذرات با محدودیت مواجه شده و اندازه ذرات کوچک باقی می ماند. همچنین مقدار فعال کننده سطح در مقایسه دو نمونه FFSO2 و FFSO6 نشان می دهد که با



شکل ۳: الگوی XRD برای سه نمونه فروسیال.

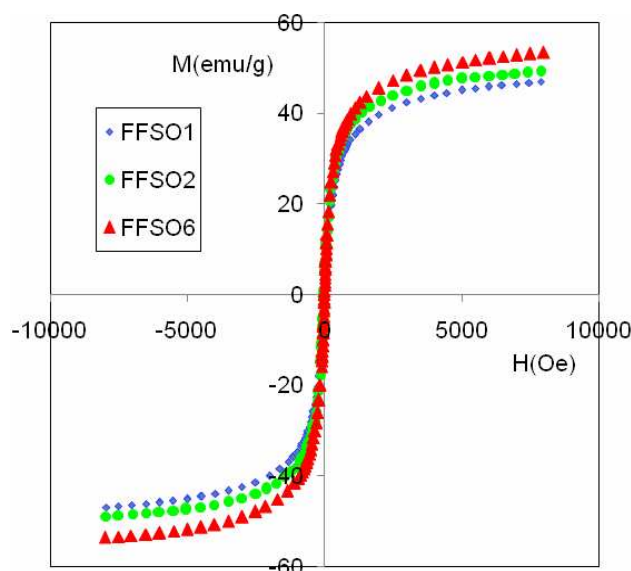


شکل ۴: مقایسه طیف سنجی مادون قرمز نانو ذرات مگنتیت پوشیده شده توسط فعال کننده سطح (FFSO6 و FFSO2 ، FFSO1) ، مگنتیت بدون فعال کننده سطح، اسید اولئیک.

منحنی هیستریز مغناطیسی به دست آمده از آزمون AGFM که با اعمال میدان مغناطیسی بر روی پودر نمونه‌های FFSO2، FFSO1 و FFSO6 به دست آمد در شکل ۵ نشان داده شده است. در منحنی هیستریز مغناطیسی، حلقه هیستریز خاصی مشاهده نمی‌شود، همچنین عدم رسیدن مقدار M به حد ثابت، نشان‌دهنده رفتاری مشابه رفتار ابرپارامغناطیسی می‌باشد [۲۲-۱۹]. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود نمونه FFSO6 نسبت به نمونه FFSO2 و FFSO1 دارای اشباع مغناطیسی بیشتری می‌باشد. در اویس^۱ و همکاریانش [۲۳] در تحقیقی که به مقایسه اثر فعال کننده‌های سطح به صورت دولایه و تک‌لایه بر پایداری فروسیالی حاوی نانو ذرات مگنتیت پرداخته بودند مشاهده کردند که با افزایش لایه‌های فعال کننده سطح، مغناطیسی شدن کاهش می‌یابد که علت آن را کاهش مقدار ذرات مغناطیسی در وزن‌های مساوی از فروسیال با افزایش مقدار فعال کننده سطح مطرح کردند.

با توجه به نمودارهای FTIR اسید اولئیک و مگنتیت خالص می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که پیک موجود در اعداد موج ۲۸۵۱ و 2920 cm^{-1} برای سه نمونه FFSO1، FFSO2 و FFSO6 مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوند (C-H) در اسید اولئیک می‌باشد و با توجه به این که این پیک‌ها در سه نمونه به اعداد موج پایین‌تر شیف‌ت پیدا کرده‌اند این نتیجه به دست می‌آید که زنجیره‌های هیدروکربنی، سطح نانوذرات را احاطه کرده‌اند. پیک موجود در عدد موج 1712 cm^{-1} برای نمونه‌های FFSO2 و FFSO6 و 1712 cm^{-1} برای نمونه FFSO1 نشان‌دهنده ارتعاشات کششی پیوند (C=O) ناشی از CO_2 موجود در هوا می‌باشد و پیک 1712 cm^{-1} در اسید اولئیک، در هر سه نمونه کاملاً حذف شده است. پیک موجود در اعداد موج در حدود 418 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات پیوند (Fe-O) در مواضع اکتاهدرال و برای اعداد ۵۸۰، ۶۲۸، ۵۶۷ و 447 cm^{-1} برای نمونه‌های مگنتیت دارای عوامل سطحی و نمونه‌های بدون عامل سطحی نشان‌دهنده ارتعاشات پیوند (Fe-O) در مواضع تتراهدرال می‌باشد. با توجه به این که پیک‌های مربوط به پیوند (C-H) اسید اولئیک در نمونه‌های FFSO1 جذب بیشتری را نشان می‌دهد، این نتیجه حاصل می‌شود که اسید اولئیک بیشتری روی سطح ذرات این نمونه قرار گرفته است [۱۷، ۱۸].

1 - Dravid



شکل ۵: منحنی هیستریزس مغناطیسی برای سه نمونه FFSO1، FFSO2 و FFSO6.

که در این رابطه k ثابت بولتزمن، T دمای مطلق، μ_0 نفوذپذیری مغناطیسی خلا، χ_i حساسیت مغناطیسی در شدت میدان‌های ضعیف و M_s اشباع مغناطیسی است. بنابراین برای محاسبه اندازه ذرات مغناطیسی لازم است که کمیت‌های اشباع مغناطیسی و حساسیت مغناطیسی محاسبه شوند. M_s عرض از مبدا خط عبورکننده از نمودار M بر حسب $1/H$ در مقادیر بالای M می‌باشد [۲۴]. این مقدار برای نمونه‌های FFSO1، FFSO2 و FFSO6 به ترتیب 50.68 emu/g، 51.65 emu/g و 58.30 emu/g است. $\chi_i = (dM/dH)_{H=0}$ می‌باشد. شیب خط نمودار $M-H$ در شدت میدان‌های نزدیک به صفر مقدار χ_i را نشان می‌دهد [۱]. در جدول ۳ نتایج به دست آمده از محاسبات خواص مغناطیسی خلاصه شده است.

مقایسه اندازه مغناطیسی (جدول ۳) و اندازه بلورکها (جدول ۲) مشخص می‌کند که اندازه مغناطیسی از اندازه بلورکها کوچک‌تر است. این موضوع به دلیل وجود لایه مرده در سطح ذرات مگنتیت می‌باشد [۱۹].

بنابراین به طور مشابه می‌توان چنین استنباط نمود که با افزایش مقدار فعال‌کننده سطح، از غلظت ذرات مغناطیسی در وزن‌های مساوی از فروسیال‌ها کاسته شده و در نتیجه اشباع مغناطیسی نیز کاهش می‌یابد. نمونه FFSO1 و FFSO2 از مقادیر یکسان اسید اولئیک برخوردار هستند، اما نمونه FFSO2 از اشباع مغناطیسی بالاتری برخوردار است. این نشان می‌دهد که اسید اولئیک هنگامی که در مرحله آماده سازی نانوذرات مغناطیسی (قبل از شستشو و اضافه کردن مایع حامل) به ترکیب اضافه می‌شود از قابلیت پوشاندگی بیش‌تری برخوردار بوده است. اما این دلیل به تنهایی برای بیان اثر کافی نمی‌باشد و در نتیجه برای بحث در خصوص ویژگی‌های مغناطیسی ذرات موجود در فروسیال لازم است تا برخی از مشخصه‌ها محاسبه شوند.

همچنین محاسبه اندازه ذرات مغناطیسی جهت برآورد برهم‌کنش‌های بین ذرات اهمیت ویژه‌ای دارد. برای محاسبه اندازه ذرات از رابطه ۳ استفاده شد [۲۴]:

$$D_m = \left[\frac{18kT}{\pi\mu_0} \frac{\chi_i}{M_s^2} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

جدول ۳: مشخصه‌های مغناطیسی محاسبه شده نانو ذرات مغناطیسی.

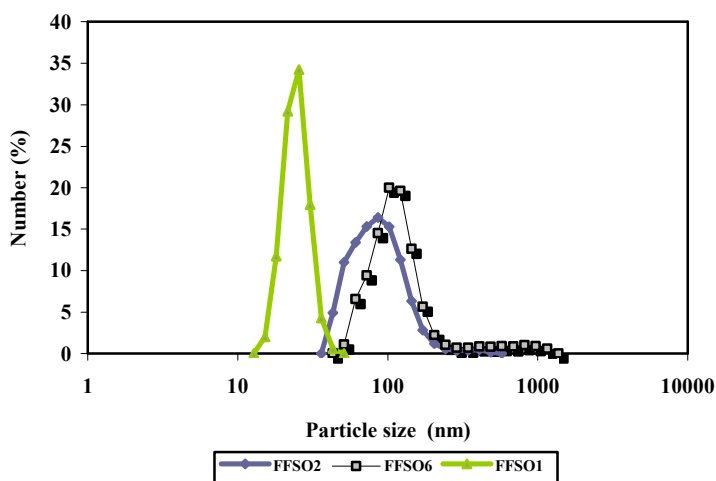
| D_m (nm) | M_s (emu / g) | M_R (emu / g) | H_c (Oe) | χ_i | نمونه |
|------------|-----------------|-----------------|------------|----------|-------|
| ۱۲٫۷ | ۵۰٫۶۸ | ۰٫۱۷ | ۱٫۲۴ | ۷٫۶۲ | FFSO1 |
| ۱۳٫۶ | ۵۱٫۵۶ | ۰٫۲۶ | ۱٫۶ | ۹٫۴۱ | FFSO2 |
| ۱۵ | ۵۸٫۳ | ۰٫۳۶ | ۱٫۹ | ۱۱ | FFSO6 |

بیشتر باشد فروسیال به دست آمده از ساختارهای کلوخه‌ای کمتری برخوردار است. اما تنها مقدار فعال کننده سطح عامل تعیین کننده میزان کلوخه‌ای در ساختار فروسیال نیست، زیرا دو نمونه FFSO1 و FFSO2 از مقدار یکسان اسید اولئیک برخوردار هستند، اما نمونه FFSO1 توزیع اندازه ذرات باریک‌تری دارد که نشان دهنده وجود ساختارهای کلوخه‌ای کمتری در این فروسیال است. علت آن را می‌توان به مرحله اضافه کردن فعال کننده سطح نسبت داد، زیرا در نمونه FFSO1 اسید اولئیک قبل از تشکیل ذرات اکسید آهن به محلول کلریدهای آهن اضافه شده و بلافاصله پس از تشکیل نانو ذرات اکسید آهن، روی سطح ذرات قرار گرفته و مانع از به هم چسبیدن ذرات می‌شود. اما در مورد نمونه FFSO2 که اسید اولئیک پس از پراکنده شدن ذرات در نفت اضافه می‌شود، ابتدا ذرات در اثر برهم کنش‌های بین ذره‌ای و همچنین میدان مغناطیسی آهنربا در هنگام شستشو تشکیل کلوخه‌ای و ساختارهای اولیه می‌دهند و با اضافه شدن اسید اولئیک در معرض گرما و هم‌زدن مکانیکی، این ساختارها به صورت جزئی شکسته شده و اسید اولئیک روی سطح آنها قرار می‌گیرد، این نتیجه نشان می‌دهد که مرحله اضافه کردن اسید اولئیک تاثیر مهمی بر تشکیل ساختارهای کلوخه‌ای در ساختار فروسیال دارد.

با توجه به مقادیر حساسیت مغناطیسی و اشباع مغناطیسی، بهبود خاصیت مغناطیسی نمونه FFSO6 نسبت به دو نمونه دیگر بارزتر است. علت این موضوع، تا حدی به رشد اندازه ذرات مغناطیسی نیز مربوط می‌شود. با وجود مقادیر یکسان اسید اولئیک، رشد اندازه ذرات در نمونه FFSO2 نسبت به نمونه FFSO1 به دلیل شرایط سنتز، دلیل اصلی بهتر بودن خاصیت مغناطیسی نمونه FFSO2 نسبت به نمونه FFSO1 می‌باشد. از طرف دیگر عامل پیشگیری از اکسیداسیون سطح ذرات به دلیل پوشش بهتر توسط عوامل سطحی نیز در این رابطه موثر است اما با توجه به این که ساخت فروسیال‌ها در حضور گاز نیتروژن انجام شد تاثیر این عامل نسبت به عوامل مطرح شده کمتر می‌باشد. نتایج حاصل از آزمون DLS (اندازه هیدرودینامیکی) بر روی سه نمونه فروسیال، در شکل ۶ دیده می‌شود. همچنین جهت مقایسه، اندازه‌های بلورک‌ها و اندازه مغناطیسی مقادیر مربوطه در جدول ۴ آورده شده است. مطابق شکل ۶ مشخص است که توزیع اندازه ذرات برای نمونه FFSO1 نسبت به دو نمونه دیگر، باریک‌تر بوده و به حالت نرمال نزدیک‌تر است. براساس جدول ۴ اندازه متوسط ذرات در این نمونه، کوچک‌تر از سایر نمونه‌ها است. این موضوع نشان دهنده وجود کلوخه‌های کمتر در این نمونه است که یکی از علت‌های آن، مقدار فعال کننده سطح اضافه شده می‌باشد. با توجه به جدول ۱ و شکل ۶ می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که هرچقدر مقدار فعال کننده سطح

جدول ۴: مقایسه متوسط اندازه‌های به دست آمده برای ذرات فروسیال.

| نمونه | اندازه هیدرودینامیکی ذرات (nm) | اندازه بلورک‌ها (nm) | اندازه مغناطیسی (Dm) |
|-------|--------------------------------|----------------------|----------------------|
| FFSO1 | ۲۳ | ۱۲٫۸ | ۱۲٫۷ |
| FFSO2 | ۱۰۳ | ۱۴٫۲ | ۱۳٫۶ |
| FFSO6 | ۱۳۹ | ۱۶ | ۱۵ |



شکل ۶: مقایسه توزیع اندازه ذرات نمونه‌های فروسیال.

توزیع اندازه ذرات نسبت به حالتی که فعال کننده سطح بعد از واکنش افزوده می شود به توزیع نرمال نزدیک تر است. افزودن فعال کننده سطح از طرفی موجب افزایش پایداری و از طرف دیگر موجب کاهش اشباع و حساسیت مغناطیسی نانو ذرات مگنتیت می شود. بنابراین لازم است تا بین این دو عامل یک حد بهینه در نظر گرفته شود.

۴- نتیجه گیری

نتایج نشان می دهد که دو عامل مقدار و زمان افزودن فعال کننده سطح بر روی اندازه ذرات و تشکیل ساختارهای کلوخه ای در فرو سیال بر پایه نفت موثر است. اضافه کردن فعال کننده سطح قبل از انجام واکنش، کمترین اندازه هیدرودینامیکی ذرات (کمترین تعداد کلوخه ها) و بلورکها را نشان می دهد. علاوه بر این در این حالت،

۵- مراجع

1. S. Odenbach, Magnetoviscouse effects in ferrofluids, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002.
2. R. Rosensweig, ferrohydrodynamics, Cambridge University Press, Cambridge, New York 1985.
3. S. Odenbach, Ferrofluids, Handbook of magnetic materials, Edited by K. H. J. Buschow, vol. 16. Hardbound, 2006.
4. S. M. Hosseini, A. Fazlali, E. Ghasemi, H. Ahmadi Moghadam, M. Salehi, Rheological properties of a γ -Fe₂O₃ paraffin-based ferrofluid. *J. Magn. Magn. Mater.* 322(2010), 1-5.
5. E. Ghasemi, M. Edrissi, A. Mirhabibi, Synthesis and rheological properties of an iron oxide ferrofluid. *J. Magn. Magn. Mater.* 320(2008), 2635-2639.
6. K. S. Wilson, J. D. Goff, J. S. Riffle, L. A. Harris, T. G. St. Pierre, Polydimethylsiloxane-magnetite nanoparticles complexes and dispersions in polydimethylsiloxane carrier fluids. *Polym. Adv. Technol.* 16 (2005), 200-211.
7. H. Chen, S. Liu, Y. Li, C. Deng, X. Zhang, P. Yang, Development of oleic acid-functionalized magnetite nanoparticles as hydrophobic probes for concentrating peptides with MALDI-TOF-MS analysis. *Proteomics.* 11(2011), 890-897.
8. A. Wooding, M. Kilner, D. B. Lambrick, Studies of the double surfactant layer stabilization of water-based magnetic fluids. *J. Colloid Interface Sci.* 144(1991) 236.
9. Y. Sahoo, H. Pizem, T. Fried, D. Golodnitsky, L. Burstein, C. N. Sukenik, G. Markovich, Alkyl phosphonate/phosphate coating on magnetite nanoparticles: A comparison with fatty acids. *Langmuir.* 17(2001), 7907-7911.
10. M. V. Avdeev, D. Bica, L. Vekas, O. Marinica, M. Balasoiu, V. L. Aksenov, L. Rosta, V. M. Garamus, A. Schreyer, On the possibility of using short chain length mono-carboxylic acids for stabilization of magnetic fluids. *J. Magn. Magn. Mater.* 311(2007), 6-9.
11. E. Ghasemi, Investigation on rheological properties iron oxide ferrofluid, Ph.D thesis, materials and metallurgy department, Iran university of science and technology, February 2009.
12. X. Wang, C. Zhang, Xiaoliang Wang b, Hongchen Gu, The study on magnetite particles coated with bilayer surfactants. *Appl. Surf. Sci.* 253(2007), 7616-7621.
13. L. Fu, V. P. Dravid, D. L. Johnson, Self assembled bilayer molecular coating on magnetic nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 181(2001), 173-178
14. M. M. Hanjani, E. Ghasemi, M. Safi, Effect of temperature and atmosphere of co-precipitation reaction on the magnetic and colorimetric properties of iron oxide nanoparticles. *J. Color Sci. Tech.* 7(2013), 85-92
15. A. Kumar Gupta, M. Gupta, Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomater.* 26(2005), 3995-4021.
16. D. Maity, D. C. Agrawal, Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. *J. Magn. Magn. Mater.* 308(2007), 46-55.
17. M. Klokkenburg, J. Hilhorst, B. H. Erne, Surface analysis of magnetite nanoparticles in cyclohexane solutions of oleic acid and oleylamine. *Vib. Spectrosc.* 43(2007), 243-248.
18. L. Zhang, R. He, H. Ch. Gu; Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 253(2006), 2611-2617.
19. T. Ozkaya, M. S. Toprak, A. Baykal, H. Kavas, Y. Koseoglu, B. Aktas, Synthesis of Fe₃O₄ nano particles at 100 C and its magnetic characterization. *J. Magn. Magn. Mater.* 472(2009), 18-23.
20. L. Fu, V. P. Dravid, D. L. Johnson, Self- assembled bilayer molecular coating on magnetic nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 181(2001), 173-178.
21. M. T. Lopez- Lopez, J. D. G. Duran, A. V. Delgado, F. Gonzalez- Caballero, Stability and magnetic characterization of oleate-covered magnetic ferrofluids in different nonpolar carriers. *J. Colloid Interface Sci.* 291(2005), 144-151.
22. P. Gurdia, B. Betille- Brugal, A. G. roca, O. Iglesias, M. P. Morales, C. J. Sema, A. Labarta, X. Battle; Surfactant effects in magnetic nanoparticles of controlled size. *J. Magn. Magn. Mater.* 316(2007), 756-759.
23. L. Fu, V.P. Dravid, D. L. Johnson, Self-assembled (SA) bilayer molecular coating on magnetic nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 181(2001), 173-178.
24. D. Bikka, L. Vekas, M. J. Rasa, Preparation and magnetic properties of concentrated magnetic fluids on alcohol and water carrier liquids. *J. Magn. Magn. Mater.* 252(2002), 10-12.