



مطالعه تجربی بررسی پایداری سیالات مگنتورئولوژیک با استفاده از نانوذرات آهن پوشش داده شده با سلولز

یحیی ربانی^{۱*}، امید توکلی^۲

^۱ باشگاه پژوهشگران جوان، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
^۲ دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۳۹۸/۰۳/۰۱
بازنگری: ۱۳۹۸/۰۴/۲۸
پذیرش: ۱۳۹۸/۰۶/۳۰
ارائه آنلاین: ۱۳۹۸/۰۷/۰۹

کلمات کلیدی:

سیال مگنتورئولوژیک
پایداری
نانوذرات آهن
پوشش دهی
سلولز

خلاصه: سیالات مگنتورئولوژیک، سوسپانسیونی از ذرات مغناطیسی پذیر در سیال پایه به همراه افزودنی های پایدار ساز هستند که خواص رئولوژیکی آن ها در حضور میدان مغناطیسی تغییر قابل توجهی می کند. نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشش داده شده با سلولز از طریق روش هم رسوبی تهیه شدند. جهت تعیین ساختار و اندازه نانوذرات پوشش داده شده با سلولز از تکنیک های مختلفی نظیر پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. از دستگاه مغناطیسی سنج نمونه ارتعاشی جهت بررسی ویژگی های مغناطیسی ذرات استفاده شد. اثر افزودنی سلولز بر پایداری بررسی شد. مقدار ته نشینی برای سیال بدون افزودنی ۷۰ درصد و با افزودنی سلولز، ۵۵ درصد گزارش شد. اثر نانوذره آهن پوشش داده شده با سلولز در درصد های مختلف ۰/۵، ۱ و ۲ درصد نانوذره بر روی پایداری سیال بررسی شد. نتایج نشان داد که در سه روز اول تقریباً همه نمونه ها با افزودن نانوذره کاملاً پایدار هستند. به طور کلی نتایج نشان داد که نمونه حاوی ۵ درصد وزنی سلولز و ۱ درصد وزنی نانوذره پوشش داده شده با سلولز پایداری بالایی در گذشت بیش از یک ماه دارد. همچنین مقدار افزایش مقدار تنش برشی و تنش تسلیم در نمونه بهینه حاوی نانوذره به نسبت نمونه بدون افزودنی قابل توجه و حدود ۱۰۰۰۰ پاسکال بود.

۱- مقدمه

سیالات مگنتورئولوژیک^۱ دسته ای از مواد هوشمند هستند که خواص رئولوژی آن ها در حضور میدان مغناطیسی تغییر می کند و از حالت شبه مایع به حالت شبه جامد تغییر حالت پیدا می کند. از این تغییر خاصیت در بسیاری از صنایع و تکنولوژی های نظیر: صنعت ساختمان (ضد زلزله کردن ساختمان، کابل های نگه دارنده اجسام و شیرهای هوشمند، در صنعت خودرو (سیستم تعلیق، کلاچ و ترمز، صندلی و کمربند ایمنی)، در صنعت پزشکی (زانوبند ارتوپدی، آتل بندی، ربات جراحی و کفش دومیدانی) و جذب کننده شوک، حسگرها، سیستم آب بندی، اریفیس ها و پولیش کاری استفاده شده است [۳ و ۲].

با اعمال میدان مغناطیسی به سیالات مگنتورئولوژیکال در کسری از ثانیه رفتار رئولوژیکال آن تغییر می کند و در نهایت از یک سیال شبه نیوتونی تبدیل به یک جامد ویسکوالاستیک می شود. این ویژگی سیالات مگنتورئولوژیکال مرسوم از پراکندن ذرات میکرونی مغناطیسی پذیر در یک

سیال غیرمغناطیسی به دست می آید. با اعمال میدان مغناطیسی هریک از این ذرات قطبیده می شود و به دلیل خاصیت فرومغناطیس، ذرات مجاور خود را می رباید و در راستای میدان مغناطیسی، زنجیره تشکیل می دهد. به دلیل نفوذپذیری مغناطیسی بسیار بالا، آهن کربنیل معمول ترین ذره مغناطیسی مورد استفاده در ساخت این گونه سیالات است. تفاوت ویسکوزیته میان سیال پایه و ذرات سنگین فلزی موجب ته نشینی این ذرات و در نتیجه ناپایداری این سیالات می شود. ته نشینی و تشکیل توده سخت ذرات مغناطیسی، پاسخ سیال مگنتورئولوژیکال به میدان مغناطیسی را محدود می کند، لذا همواره بررسی بیشتر روش های کاهش ته نشینی و عوامل مؤثر بر آن به منظور گسترش کاربرد سیالات مگنتورئولوژیکال مورد توجه بوده است [۲]. بنابراین تولید نانوذره های اکسید آهن پایدار به منظور ایجاد سیال های کلیدی مغناطیسی که در مقابل توده ای شدن در محیط های مختلف و میدان مغناطیسی مقاوم باشند، ضروری است. پایداری ذره های مغناطیسی با استفاده از دو نیروی دافعه شامل دافعه فضایی و دافعه الکتروستاتیکی بدست می آید. کنترل شدت این نیروها عامل کلیدی در بدست آوردن ذره هایی با پایداری

1 Magnetorheological Fluids (MRF)

* نویسنده عهده دار مکاتبات: yahyarabbani@ut.ac.ir



خوب است [۴]. از جمله روش‌های بهبود پایداری سیالات مگنتورئولوژیک می‌توان به پوشش‌دار کردن ذرات فلزی اشاره نمود. پوشش سطوح یک جزء جدایی‌ناپذیر از نانوذرات مغناطیسی است، اگرچه نانو ذرات با داشتن ویژگی ابرپارامغناطیسی، جذب یک دیگر نمی‌شوند، ولی به دلیل انرژی بالای سطوح، تمایل به تجمع و انباشتگی دارند. روش‌های به کار رفته جهت محافظت و پایدار کردن نانوذرات مغناطیسی شامل پوشش با یک لایه معدنی مانند سیلیکا، کربن یا پوشش دادن با اجزاء آلی، از جمله سورفکتانت‌ها یا پلیمرها، می‌باشند [۵].

پوشش‌دهی پلیمری بر روی نانوذرات، موجب کارایی بالای آن‌ها می‌شود و از تجمع ذرات جلوگیری می‌کند و آن‌ها را به صورت یکنواخت توزیع می‌کند. پلیمرها قادرند نیروی دافعه بین ذرات را افزایش دهند و پایداری ویژه‌ای را ایجاد کنند. پلیمرها برای اصلاح سطح نانوذرات در طی فرآیند سنتز و یا بعد از آن به کار می‌روند [۶]. مواد پوشاننده پلیمری به دو دسته سنتزی و طبیعی تقسیم‌بندی می‌شوند. از جمله پلیمرهای سنتزی به کار رفته می‌توان به پلی‌وینیل‌پیرولیدون^۱، پلی‌اتیلن‌گلیکول^۲ و پلی‌وینیل‌الکل^۳ اشاره کرد [۷]. پلیمرهای مختلف دیگری که استفاده می‌شوند شامل دکستران، آلگینات، کیتوسان، پلی‌متاکریلیک‌اسید، پلی‌اتیلن‌اکسید-پلی‌متاکریلیک‌اسید، پلی‌اکریلیک‌اسید، پلی‌آکیل‌سیانواکریلات، پلی‌لاکتیک‌اسید، اتیل‌سلولز، پلی‌کاپرولاکتون، سولفونات‌استیرن-دی‌وینیل‌بنزن یا آرایینوگالاکتان است [۹و۸].

کلید تکنیک‌ها جهت پایدار کردن نانوذرات مغناطیسی منجر به تولید نانوذرات مغناطیسی با ساختار هسته-پوسته می‌شود، به عبارتی نانوذره مغناطیسی به عنوان هسته، توسط پوسته‌ای که هسته را از محیط پیرامون محافظت می‌کند پوشش داده می‌شود. استفاده از پوسته‌های محافظ نه تنها نانوذرات را پایدار می‌کنند، بلکه می‌توانند برای عامل‌دار کردن بیشتر، به عنوان مثال با سایر نانوذرات یا لیگاندهای گوناگون، با توجه به کاربرد مورد نظر، مورد استفاده قرار گیرند. پایداری سوسپانسیون‌های نانوذرات مغناطیسی، نتیجه تعادل میان نیروهای دافعه و جاذبه می‌باشد. برای پایدار کردن نانوذرات مغناطیسی، نیروهای دافعه قوی باید بر نیروی جاذبه مغناطیسی بین ذرات و انرژی بالای سطح غلبه کند. پوشش ذرات با ترکیبات یونی، دافعه الکتروستاتیکی میان دو ذره را هنگام نزدیک شدن به هم افزایش می‌دهد. این ترکیبات از طریق اتصال شیمیایی و جذب فیزیکی روی سطح نانوذرات

مغناطیسی به فرم یک لایه و یا دو لایه قرار می‌گیرند، بین نیروی دافعه و جاذبه توازن برقرار می‌کنند و مانع از اکسیداسیون ذرات به‌وسیله هوا و نور می‌شوند. از جمله این مواد آلی برای پوشش سورفکتانت‌ها و پلیمرها هستند. پوشش با مولکول‌های بزرگ از قبیل پلیمرهایی که زنجیره بلند هیدروکربنی دارند، پایداری مؤثری را ارائه می‌کند. سنتزهای موفقیت‌آمیز اخیر تأیید می‌کند که حضور لایه‌ای از پوشش هیدروکربنی پایداری ذره را افزایش خواهد داد. از پوشش دهنده‌های پلیمری می‌توان به سلولز اشاره کرد [۱۰]. سلولز فراوان‌ترین پلی ساکارید موجود در جهان است که جز اصلی تشکیل‌دهنده دیواره سلولی گیاهان است. سلولز یک پلیمر خطی با وزن مولکولی بالا که شامل چندین هزار واحد D-گلوکز وصل شده با پیوندهای ۱،۴-β-گلیکوزیدی است. به خاطر خطی بودن و طبیعت منظم زنجیره‌ها، مولکول‌های سلولز در ناحیه وسیعی از طولشان به هم پیوند خورده و تشکیل پلی کریستال می‌دهند. به طور کلی سلولز پلیمر گلوکوزی است و دارای فرمول مولکولی $(C_6H_{10}O_5)_n$ بوده که در آن n در حدود چندین هزار است. این پلی‌ساکارید، وزن مولکولی بالایی دارد (حدود ۳۰۰۰ واحد گلوکوزی)، و فاقد شاخه در زنجیر ساختاری است. با وجود این، هر چند سلولز پلیمر خطی است ولی گرما نرم نیست، چون پیوند هیدروژنی بین مولکولی امکان تحرک مولکولی را از بین برده و پلیمر ذوب نمی‌شود [۱۱]. سلولز به عنوان بیشترین جزء در اکثر گیاهان، سالانه به میزان ۲۰۰ میلیون تن (به شکل تخلیص شده یا اصلاح شده) در صنایع مختلف جهان مصرف می‌شود. دلایل این گستردگی در تولید و مصرف سلولز، فراوانی، تجدید پذیر بودن، منساکم هزینه، غیر سمی، قابلیت و سهولت اصلاح شیمیایی آن می‌باشد [۱۲]. در سال‌های اخیر کارهایی در زمینه سنتز نانوذرات مغناطیسی سلولز انجام شده است. استفاده از نانوذرات مغناطیسی به نسبت ۰-۲ درصد وزنی برای عدم پایداری سیال و ته‌نشینی ذرات کربونیل آهن استفاده می‌شود و نه تنها مانع از ته‌نشینی ذرات می‌شود بلکه باعث بهبود عملکرد سیال مگنتورئولوژیک هم خواهد شد [۱۳]. پوشش‌دهی نانوذرات مغناطیسی توسط پلی‌آنیلین یک فرآیند نسبتاً قابل کنترل است. نتایج نشان داد که افزودن ۳۰ درصد حجمی از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن^۴ پوشش داده شده با پلی‌آنیلین به روغن سیلیکون برای آماده‌سازی سیال مگنتورئولوژیک موجب افزایش تنش تسلیم خواهد شد [۱۴]. پو و همکاران [۱۵] از پلی‌استایرن برای تهیه کامپوزیت‌های مغناطیسی استفاده کردند. علی‌رغم این که کامپوزیت‌های

4 Fe₃O₄

1 Polyvinylpyrrolidone (PVP)
2 Polyethylene Glycol (PEG)
3 Polyvinyl Alcohol (PVA)

گرم نمک $\text{FeC}_{13}\text{H}_4\text{O}$ و ۱۵ گرم نمک $\text{FeC}_{13}\text{H}_6\text{O}$ در ۱۵۰ میلی لیتر آب یون زدایی شده و ۳۰ میلی لیتر هیدروکلریدریک اسید ۱ مولار تهیه شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت حمام التراسونیک و اتمسفر نیتروژن قرار گرفت. در ادامه قطره قطره از محلول سود (۳۰ درصد وزنی) به محلول فوق تحت هم زدن شدید (همزن مکانیکی) تحت جو نیتروژن اضافه شد، تا PH در ۱۰-۱۱ تنظیم شود در این شرایط رنگ محلول به سرعت سیاه می شود، محلول به مدت یک ساعت در دمای 90°C و تحت جو نیتروژن هم زده شد. سپس قطره قطره از محلول مورد نظر حاوی نانوذرات اکسید آهن به محلول سلولز تهیه شده در مرحله قبل اضافه گردید تا رنگ سوسپانسیون مورد نظر سیاه و یک مخلوط همگن تولید شد. در نهایت رسوب نانوذرات اکسید آهن / سلولز چند مرتبه با آب یون زدایی شده شست و شو داده شدند و در آون تحت خلأ در دمای 70°C خشک شدند [۱۸].

برای تولید سیال مگنتورئولوژیک، میکروذرات آهن کربونیل در روغن سیلیکون توزیع شد. به منظور پایدارسازی سیال با توجه به پیشینه تحقیق، اثر نانوذرات پوشش داده شده با سلولز بر این سیال بررسی شد. همچنین اثر سلولز به عنوان یک افزودنی پایدار کننده و اثر ترکیبی این مواد با یکدیگر و با نانوذرات آهن پوشش داده شده با سلولز بررسی شده است. از آنجایی که سلولز در دمای بالا به طور کامل حل شده و فاز یکنواختی را تشکیل می دهد، ابتدا در تمامی نمونه ها، سلولز به روغن سیلیکون افزوده شده و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آب 100°C درجه سانتی گراد هم زده می شود تا از تشکیل یک فاز یکنواخت اطمینان حاصل شود. سپس نانوذره آهن پوشش داده شده و بعد از آن پودر آهن کربونیل به نمونه افزوده شده است. لذا پس از سنتز سیال سیال به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مکانیکی در دور ۱۰۰۰ بر دقیقه هم زده می شود تا ذرات به طور کامل در سوسپانسیون توزیع شود. تحقیقات پیشین نشان داده است که همگن کردن سیال با استفاده از هیتر و همزدن آن باعث افزایش پایداری سیال می شود [۲]. لذا تمامی نمونه ها در حضور هیتر و با مدت زمان معین با همزن مکانیکی مدل آر.زد. آر. ۲۱۰۴، ساخت شرکت هیدولف^۲ کشور آلمان در دور ۱۰۰۰ دور بر دقیقه هم زده می شود تا ذرات به طور کامل در سوسپانسیون توزیع شود. مراحل سنتز بالا برای تمامی نمونه ها انجام شده است. در جدول زیر مشخصات مواد سنتز شده ذکر شده است.

پلی استایرنی تنش برشی کمتری را نشان می داد ولی پایداری و ویسکوزیته را به مقدار قابل ملاحظه ای افزایش داد. در سال ۲۰۱۶ مطالعاتی بر روی تنش تسلیم بر روی سیال های حاوی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن هیبرید شده با پلی استایرن در روغن سیلیکون شده است. نتایج نشان داد که تنش تسلیم در سیال مغناطیسی بستگی به قدرت مغناطیسی و میزان پراکندگی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دارد [۱۶].

کیا و همکاران [۱۷] خواص رئولوژیکی نانوذرات اکسید آهن پوشش داده شده با سیلان (اکتیل تری اتوکسی سیلان) در حضور میدان مغناطیسی و عدم حضور میدان مغناطیسی بررسی کردند. یک درصد وزنی از نانوذرات اکسید آهن پوشش داده شده را به محیط روغنی (دودکان و یا بوتیل بوتیرات) اضافه کردند. در اثر میدان مغناطیسی افزایش بر مدول الاستیک، ویسکوزیته و تنش تسلیم مشاهده می شود.

در این پژوهش به بررسی اثر نانوذره پوشش داده شده با سلولز بر روی پایداری سیال مگنتورئولوژیک پرداخته خواهد شد. جهت سنتز نانوذره پوشش داده شده با سلولز از روش هم رسوبی استفاده خواهد شد. جهت شناسایی ساختار و اندازه ذرات از تست های مشخصه یابی استفاده خواهد شد. سپس ترکیب درصد بهینه جهت پایداری سیال مگنتورئولوژیک تعیین خواهد شد و در انتها به بررسی اثر استفاده از نانوذرات بر خواص رئولوژیکی سیال مگنتورئولوژیک پرداخته خواهد شد.

۲- بخش تجربی

برای ساخت سیال مگنتورئولوژیک در این پژوهش از روغن سیلیکون به عنوان سیال فاز پیوسته (روغن سیلیکون، ویسکوزیته: $3/50 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$)، تولید شرکت کاسی سی^۱، کشور کره) استفاده شد. در همه نمونه ها از پودر آهن کربونیل با اندازه متوسط ذرات $2/7$ میکرومتر (دانسیته ذرات: $7/86 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)، ساخت شرکت بی.آ.اس.اف^۲، کشور آلمان) استفاده شد. جهت سنتز محلول سلولز، ابتدا محلولی از ۲۳ گرم اوره^۲ و ۱۵ گرم سود^۳ تهیه شد و در دمای 12°C - درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت. سپس ۴ گرم سلولز^۴ در محلول مورد نظر پخش شد تا محلول بیرنگی بدست آید. در ادامه به مدت ۱۲ ساعت در یخچال نگهداری شد. نانوذرات اکسید آهن از طریق روش هم رسوبی سنتز شدند. محلولی حاوی ۶

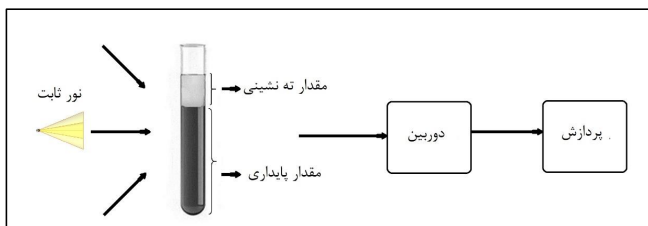
6 RZR 2102
7 Heidolph

1 KCC
2 BASF
3 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$
4 NaOH
5 $n(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)$

Table 1. Properties of the MR fluid samples

جدول ۱: مشخصات مواد سنتز شده سیال مگنتورئولوژیک

نمونه	فاز پراکنده (ذرات آهن کربونیل) (درصد وزنی)	فاز پیوسته (روغن سیلیکون) (درصد وزنی)	پایدارساز (سلولز) (درصد وزنی)	نانوذره پوشش داده شده با سلولز (درصد وزنی)
MRF ۱	۶۰	۴۰	-	-
MRF ۲	۶۰	۳۷	۳	-
MRF ۳	۶۰	۳۷	۲	۱
MRF ۴	۶۰	۳۶/۵	۳	۰/۵
MRF ۵	۶۰	۳۶	۳	۱
MRF ۶	۶۰	۳۵	۳	۲
MRF ۷	۶۰	۳۴	۵	۱



شکل ۱: شماتیک اندازه‌گیری پایداری

Fig. 1. Schematic of the stability measurement

مگنتورئولوژیک) می‌توان آن را تشخیص داد، لذا از روش تصویربرداری از ظروف نمونه برای تعیین میزان پایداری نمونه‌ها استفاده شد. اتاق تاریکی برای نگهداری نمونه‌ها آماده شد و نور ثابتی برای تابیدن به نمونه‌ها در زمان تصویربرداری انتخاب گردید. همه عکس‌ها از فاصله ثابتی از نمونه‌ها گرفته شد و به کمک نرم‌افزار پردازش تصویر فوتولاین^۸ نسبت فاز شفاف به فاز کدر اندازه‌گیری گردید. در این پژوهش جهت مقایسه بهتر پایداری از درصد پایداری (عکس درصد ته‌نشینی) استفاده شده است که به صورت تعیین ساده نسبت حجم مایع کدر (پایدار و محلول) به حجم کل سوسپانسیون به دست می‌آید؛ که با رابطه (۱) مشخص می‌شود:

جهت بررسی مغناطیس‌پذیری نانوذرات پوشش داده شده با سلولز، از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی^۱ مدل شماره ۱۵۵ با مگنت مدل واریان^۲، وی-۷۳۰۰۰، سری ۱۲ الکترومگنت^۳ استفاده شده است. همچنین جهت شناسایی و تعیین ساختار نانوذرات مغناطیسی از تکنیک‌های مختلفی نظیر پراش اشعه ایکس^۴ مدل پی.دبلیو^۵ ۳۷۱۰ ساخت شرکت فیلیپس و میکروسکوپ الکترونی عبوری^۶ مدل تی.ای.ام^۷ ۲۰۸ استفاده شد.

از آنجایی که در اکثر کاربردهای صنعتی سیالات مگنتورئولوژیک، پایداری بالا از الزامات فناوری مگنتورئولوژی به شمار می‌رود لذا بررسی پایداری مهم است. تفاوت چگالی ذاتی بین مایع حامل و ذرات مغناطیسی در نهایت منجر به رسوب ذرات می‌شود که باعث یک حجم از سیالات شناور (سیال مشخص شده در بالای خط رسوب نشان داده شده در شکل ۱) می‌شود.

به منظور بررسی میزان پایداری نمونه‌های تولید شده، ظروف شیشه‌ای شفاف برای نگهداری نمونه‌ها انتخاب شد. از آنجایی که ذرات ته‌نشین شده فازی جداگانه تشکیل می‌دهد که به وضوح از فاز روغنی (فاز پیوسته سیال

- 1 Vibrating Sample Magnetometer (VSM)
- 2 Varian
- 3 V-7300 Series 12 Electromagnet
- 4 X-Ray Diffraction (XRD)
- 5 PW3710
- 6 Transmission Electron Microscope (TEM)
- 7 TEM208

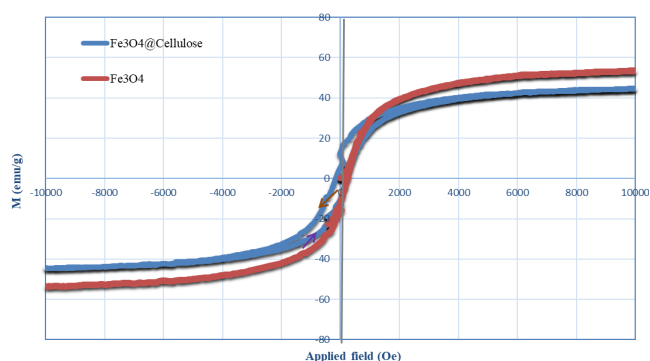
شده با پوشش سلولز از آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، سایز ذرات سنتز شده کمتر از ۵۰ نانومتر است.

مغناطیس‌پذیری نانوذرات پوشش داده شده با سلولز با استفاده از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی اندازه‌گیری شده است. نتایج مربوط به این تست برای نانوذرات آهن بدون پوشش و پوشش داده شده با سلولز در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار مغناطیس اشباع نانوذرات پوشش داده شده با سلولز به ۵۰ emu/g در میدان ۸ kOe رسیده است که این مقدار برای نانوذره بدون پوشش حدود ۶۰ emu/g است. از آنجا که رفتار نانوذره پوشش داده شده در مسیر رفت و برگشت با اعمال میدان تقریباً یکسان است، می‌توان نتیجه گرفت که در نانوذرات استفاده شده مقدار مغناطیس باقی‌مانده اندک است. همچنین با مقایسه با مغناطیس‌پذیری نانوذره آهن بدون پوشش می‌توان گفت که اعمال پوشش سلولز، مقدار مغناطیس‌پذیری نانوذره در حضور میدان مغناطیسی را به طور چشمگیر کاهش نداده است.

شایان ذکر است که تست مغناطیس‌پذیری برای میکروذرات کربونیل ایرون نیز انجام شد که در پژوهش پیشین مورد بررسی قرار گرفته است [۱۷].

اصولاً از روی الگوی پراش اشعه ایکس مواد نانو ساختار می‌توان به ساختار آن‌ها پی برد. به منظور بررسی ساختار نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشش داده شده با سلولز سنتز شده، آنالیز ایکس.دی.آر انجام شده

1 XRD



شکل ۳: نتایج تست دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی برای نانوذره آهن پوشش داده شده با سلولز

Fig. 3. VSM results for nanoparticles

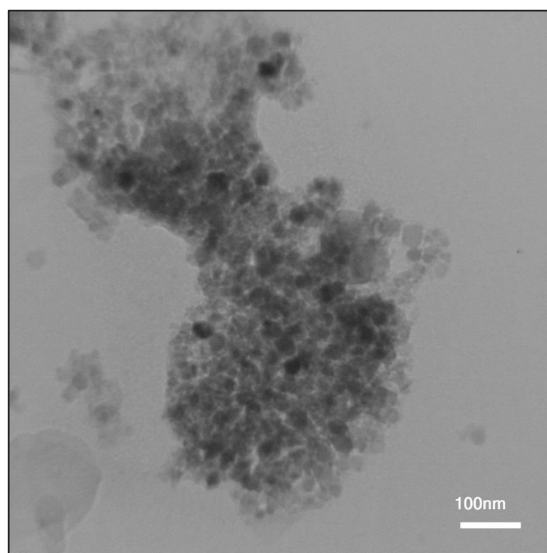
حجم سیال پایدار شده

$$(۱) \quad \text{درصد پایداری سیال} (\%) = \frac{\text{حجم سیال پایدار شده}}{\text{حجم گل سیال}}$$

سیالات مگنتورئولوژیک با توجه به کاربردهای که دارند می‌توانند محدوده مجازی از پایداری را بپذیرند. به طور مثال برای دمپر مگنتورئولوژیک در خودرو با توجه به سیستم حرکتی آن نیاز به پایداری محدود دارد. اما برای کاربردهای خاص تر نظیر دمپر ضد لرزش و ربات هوشمند نیاز به پایداری طولانی مدت دارد. که در این پژوهش در مورد دو بازه پایداری کوتاه مدت و بلندمدت بحث شده است.

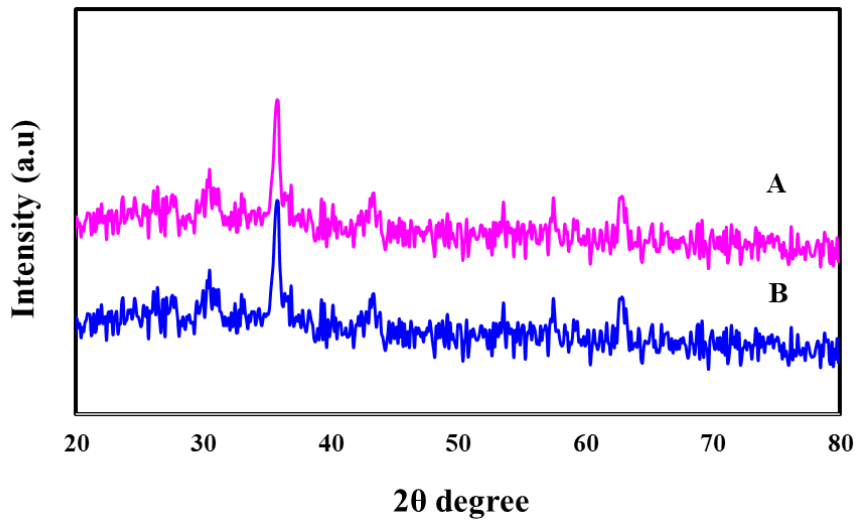
۳- بحث و بررسی

در همه نمونه‌ها از پودر آهن کربونیل با اندازه متوسط ذرات ۲/۷ میکرومتر استفاده شد. ساختار کروی و اندازه ذرات آهن کربونیل با میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی گردید. با استفاده از پردازش تصویر نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی، محدوده اندازه ذرات از ۱ تا ۶ میکرون و اندازه متوسط ۲/۷ میکرون اندازه‌گیری شد. همچنین مورفولوژی اکسید آهن پوشش داده شده با سلولز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۷]. جهت بررسی اندازه نانوذره آهن سنتز



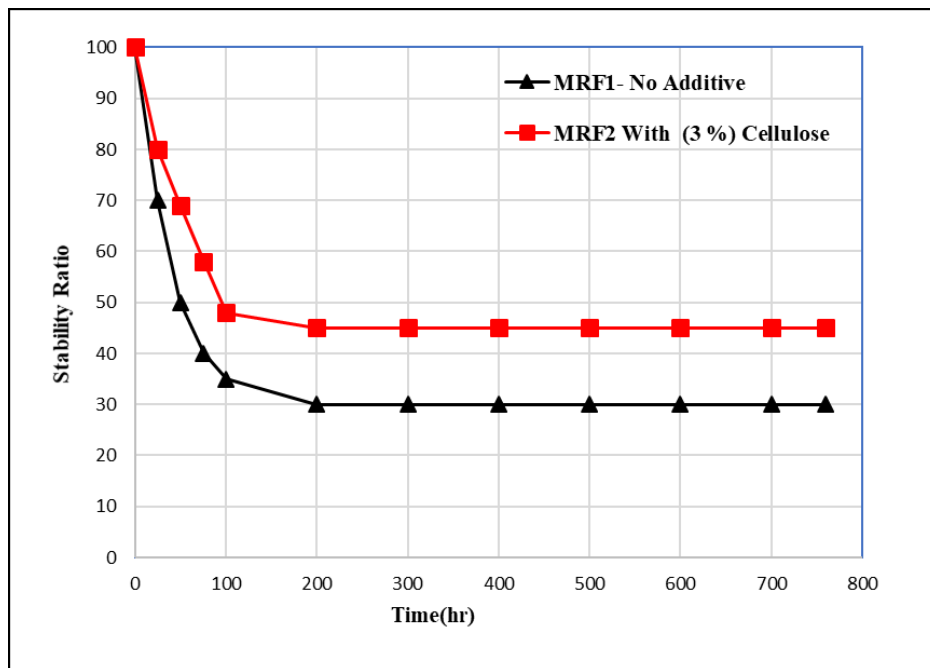
شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات پوشش داده شده با سلولز

Fig. 2. TEM image of Fe3O4@Cellulose nanoparticles



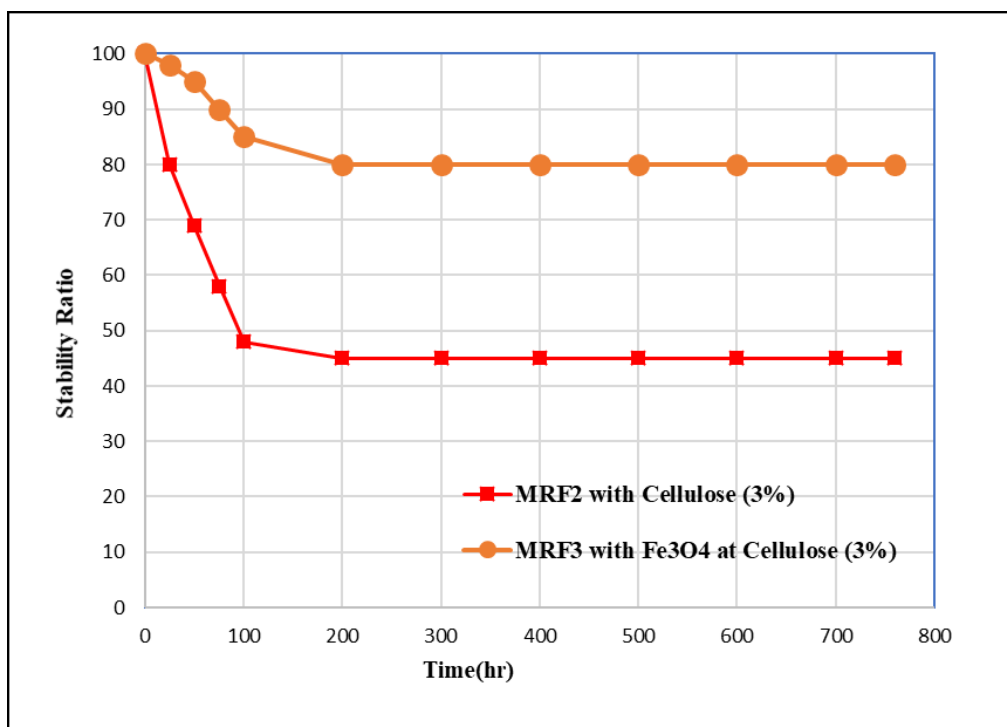
شکل ۴: الگوی ایکس.دی.آر نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (A) و نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشش داده شده با سلولز (B)

Fig. 4. XRD pattern of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles (A) and Fe₃O₄@Cellulose nanoparticles (B)



شکل ۵: بررسی اثر افزودنی پایدارکننده به سیال در طول یک ماه

Fig. 5. Investigation of the effect of a stabilizing additive to the fluid over a month



شکل ۶: بررسی اثر نانوذره پوشش داده شده با سلولز بر پایداری سیال

Fig. 6. Investigation of the effect of nanoparticles core shell by cellulose on fluid stability

می‌یابد). مقدار ته‌نشینی برای سیال بدون افزودنی به ۷۰ درصد (۳۰ درصد پایداری) و زمانی که سلولز افزوده می‌شود به ۵۵ درصد ته‌نشینی (۴۵ درصد پایداری) می‌رسد ولی این افزایش پایداری برای سیالات مگنتورئولوژیک مطلوب نیست. لذا با توجه به این که این سیال پاسخگو در بسیاری از کاربردها نظیر دمپر مگنتورئولوژیک نیست، در ادامه به بررسی افزایش پایداری با استفاده از نانوذرات پرداخته شده است.

۳-۲- اثر نانوذره پوشش داده شده بر روی پایداری

با توجه به این که اثر افزودنی سلولز برای پایداری سیال ناکافی است. اثر نانوذره آهن پوشش داده شده بر روی پایداری سیالات مگنتورئولوژیک در مقدار ۳ درصد سلولز بر روی پایداری سیال بررسی شده است. در شکل ۶ اثر پایداری برای نمونه‌های سنتز شده با نانوذره و بدون نانوذره در طول بیش از یک ماه مقایسه شده است.

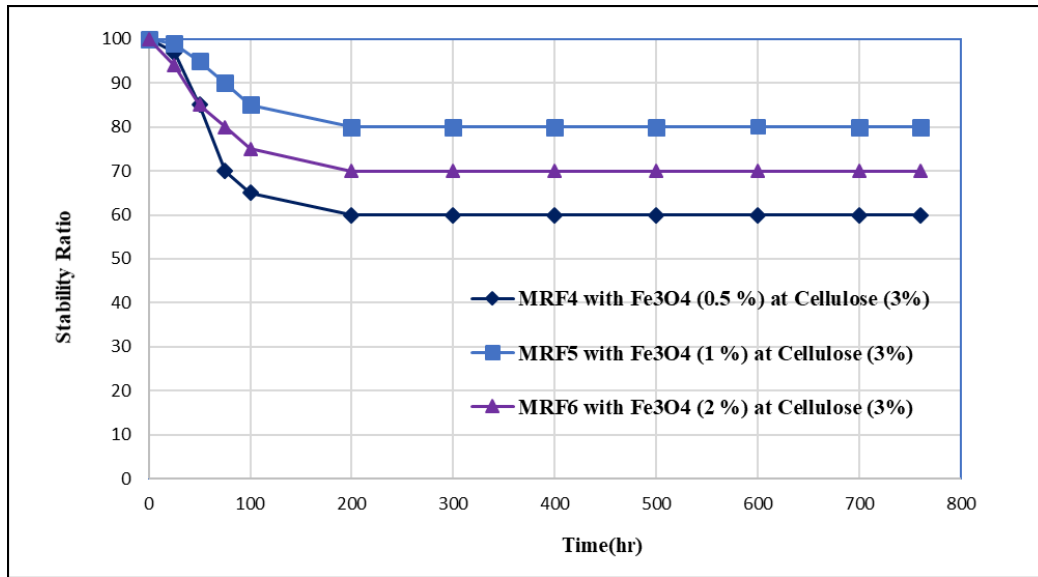
همانطور که در نمودار بالا نشان داده شده است، نانوذره باعث افزایش قابل توجه پایداری می‌شود و در چند روز اول (بازه کوتاه مدت) سیال پایدار است. سپس با گذشت زمان مقدار ناپایداری زیاد شده است. در مقایسه با

است. در الگوی پراش پرتو ایکس عمده پیک‌های پراش در ۲۰ هاینی ۳۰، ۳۷، ۴۳، ۵۳، ۵۷ و ۶۳ رخ می‌دهد، که معادل با پیک‌های ((۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۴۴۰) و (۵۱۱)) می‌باشد. وجود شش پیک مربوط به نانوذرات اکسید آهن در الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات مغناطیسی سلولز تاییدی بر حضور ذرات اکسید آهن می‌باشد. کاهش شدت پیک‌ها و پهن شدگی آن‌ها در نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سلولز به علت کاهش درجه کریستالیزاسیون ذرات اکسید آهن در ساختار سلولز می‌باشد.

۳-۱- بررسی اثر افزودنی پایدارکننده به سیال

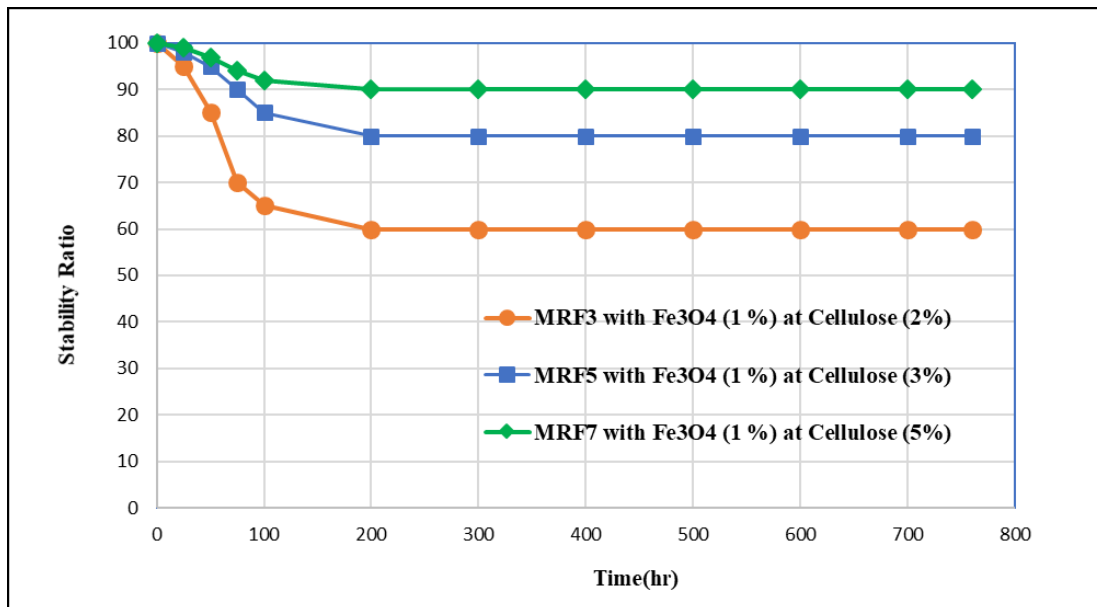
جهت بررسی اثر افزودنی پایدارکننده از مقدار ۳ درصد وزنی سلولز به سیال پایه مطابق با جدول ۱ (MRF۲) اضافه شده است و با سیال بدون افزودنی مطابق با ترکیب درصد موجود در جدول ۱ (MRF۱) مقایسه شده است. پایداری سیال مگنتورئولوژیک نسبت به حالت بدون افزودنی بهبود یافته است. شکل ۵ درصد پایداری در زمان یک ماه را نشان داده است.

همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، زمانی که سلولز استفاده می‌شود پایداری سیال مگنتورئولوژیک افزایش می‌یابد (ته‌نشینی کاهش



شکل ۷: اثر درصدهای مختلف نانوذره آهن بر روی پایداری سیال در ۳ درصد وزنی سلولز

Fig. 7. Effect of different percentages of nanoparticles on fluid stability at 3 wt% cellulose



شکل ۸: اثر درصدهای مختلف سلولز بر پایداری سیال

Fig. 8. The effect of different percentages of cellulose on fluid stability

حضور نانوذرات، مقدار نانوذره آهن ۱ درصد وزنی در نظر گرفته شده است و اثر ترکیب درصد‌های مختلف سلولز بررسی شد. در شکل ۸، پایداری برای درصد‌های ۲، ۳ و ۵ درصد نمایش داده شده است. با افزایش درصد پایدار کننده سلولز مقدار پایداری سیال افزایش پیدا کرده است. نتایج نشان داد که نمونه حاوی ۵ درصد وزنی سلولز و ۱ درصد وزنی نانوذره پوشش داده شده با سلولز نمونه مناسبی جهت کاربردهای نیاز به پایداری بلندمدت این سیالات است.

۳-۵- مقایسه رئولوژی سیال با افزایش پایداری

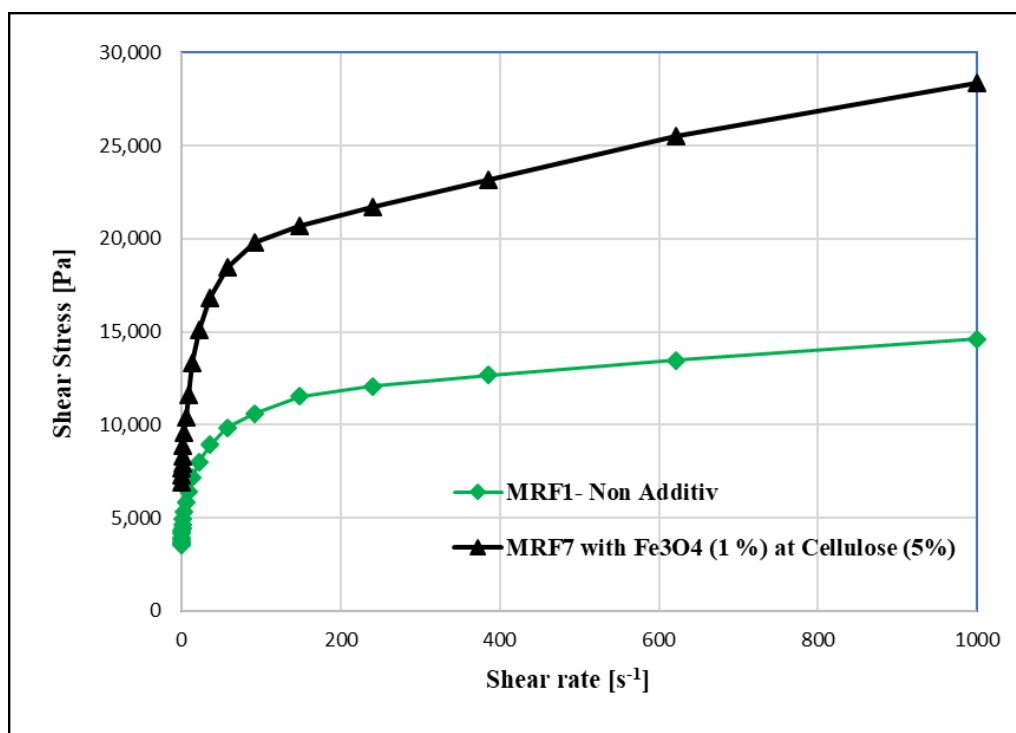
به منظور بررسی ارتباط افزایش پایداری و خواص رئولوژیکی سیالات مگنتورئولوژیک می‌توان تغییرات تنش برشی برحسب نرخ برش را برای سیال بدون افزودنی و سیال پایدار شده با نانوذرات در یک میدان مغناطیسی اشباع (kA/m^{243}) و در دمای محیط اندازه‌گیری کرد. مقایسه تنش برشی برحسب نرخ برش در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و میدان مغناطیسی اشباع در شکل ۹ نشان داده شده است.

نمونه حاوی سلولز، نمونه حاوی نانوذره باعث افزایش قابل توجه پایداری شده است.

۳-۳- اثر افزایش نانوذره پوشش داده شده با سلولز بر روی پایداری سیال همانطور که در شکل ۷ دیده می‌شود، در ابتدا با افزایش درصد وزنی نانوذره پایداری افزایش پیدا می‌کند. و در چند روز اول (بازه کوتاه‌مدت) سیال پایدار است. اثر افزایش نانوذره در بازه یک ماه (بازه بلندمدت) بر پایداری سیال مگنتورئولوژیک بررسی شده است. نتایج در شکل ۷ نشان داد که افزایش مقدار نانوذره بیش از ۱ درصد وزنی به دلیل افزایش وزن زیاد سیال باعث از هم گسیختگی سوسپانسیون شده و ناپایداری را بیشتر می‌کند. در اثر افزایش نانوذره پوشش داده شده با سلولز از ۰/۵ درصد تا ۲ درصد، ابتدا پایداری بهبود و سپس پایداری کم می‌شود. نتایج نشان داد، مقدار تقریبی ۱ درصد نانوذره پوشش داده شده با سلولز درصد مناسبی برای پایداری است.

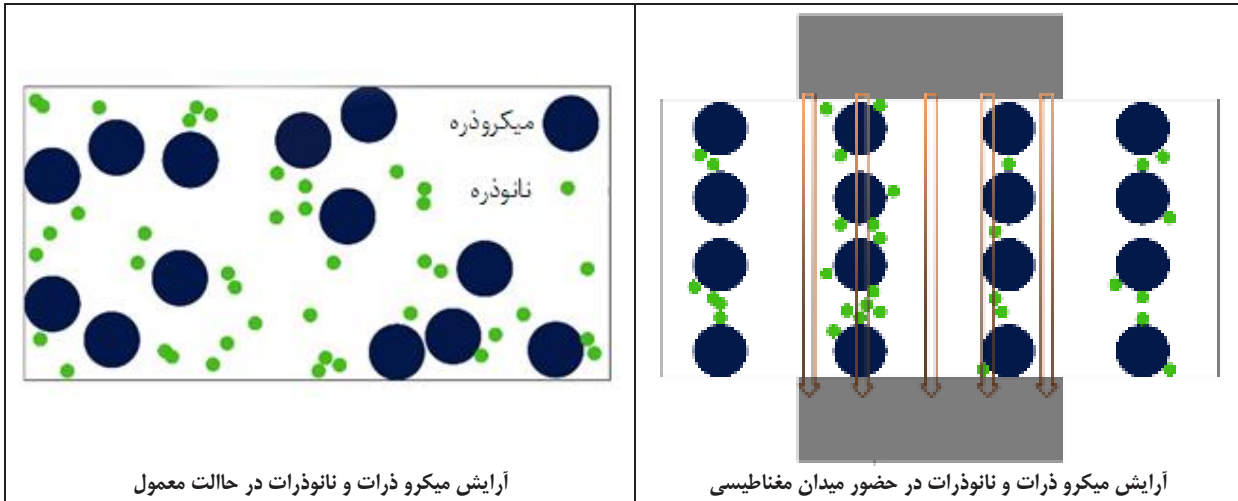
۳-۴- اثر افزودن مقادیر مختلف سلولز بر روی پایداری

با توجه به نتیجه حاصله از بخش پیشین، جهت بررسی اثر سلولز در



شکل ۹: مقایسه تنش برشی برحسب نرخ برش در میدان مغناطیسی 243 kA/m و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد

Fig. 9. Comparison of shear stress versus shear rate at 243 kA/m magnetic field at 25°C



شکل ۱۰: آرایش میکروذرات و نانوذرات در حضور میدان مغناطیسی

Fig. 10. Arrangement of microparticles and nanoparticles in the presence of magnetic field

آهن و نانوذرات اکسید آهن پوشش داده شده با سلولز با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی اندازه گیری شد. جهت شناسایی ساختار و اندازه نانوذرات پوشش داده شده با سلولز از میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. سایز ذرات سنتز شده کمتر از ۵۰ نانومتر بود.

جهت شناسایی و تعیین ساختار نانوذرات پوشش داده شده با سلولز از پراش اشعه ایکس استفاده شد. در الگوی پراش پرتو ایکس عمده پیک‌های پراش در ۲θ هایی ۳۰، ۳۷، ۴۳، ۵۳، ۵۷ و ۶۳ رخ می‌دهد، که معادل با پیک‌های ((۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۴۴۰) و ((۵۱۱)) می‌باشد. وجود شش پیک مربوط به نانوذرات اکسید آهن در الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات مغناطیسی سلولز تاییدی بر حضور ذرات اکسید آهن می‌باشد. کاهش شدت پیک‌ها و پهن‌شدگی آن‌ها در نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سلولز در مقایسه با نانوذره بدون پوشش به علت کاهش درجه کریستالیزاسیون ذرات اکسید آهن در ساختار سلولز می‌باشد.

جهت بررسی پایداری، اثر افزودنی سلولز و به مقدار ۳ درصد وزنی بررسی شد و نتایج نشان داد که پایداری نسبت به حالتی که افزودنی ندارد بهبود یافته است و مقدار ته‌نشینی برای سیال بدون افزودنی به ۷۰ درصد (۳۰ درصد پایداری) و زمانی که سلولز افزوده می‌شود به ۵۵ درصد ته‌نشینی (۴۵ درصد پایداری) می‌رسد. اثر نانوذره آهن پوشش داده شده در درصد‌های مختلف ۰/۵، ۱ و ۲ درصد نانوذره و در مقدار ۳ درصد سلولز بر روی

همانطور که از شکل ۹ مشاهده می‌شود، مقدار تنش برشی برای نمونه حاوی نانوذره افزایش یافته است. در میدان مغناطیسی، ذرات فلزی موجود در سیالات مگنتورئولوژیک، در راستای خطوط میدان مغناطیسی جهت‌گیری می‌کنند و به صورت زنجیره‌وار بهم متصل می‌شوند. وجود نانوذرات همانطور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است باعث استحکام این زنجیره می‌گردد و در نتیجه ایجاد این زنجیره، در برابر حرکت سیال مقاومت به وجود می‌آید که این مقاومت منجر به افزایش تنش برشی سیال در نرخ برش‌های متفاوت می‌گردد.

با توجه به تحقیقات پیشین [۲] و [۱۸] اگر از مدل بینگهام پلاستیک برای مدل‌سازی رابطه تنش برشی بر حسب نرخ برش استفاده شود، مقدار تنش تسلیم برای نمونه حاوی افزودنی به مقدار ۲۸۴۰۰ پاسکال و برای نمونه بدون افزودنی به مقدار ۱۴۶۱۵ پاسکال در میدان مغناطیسی 33 kA/m بدست خواهد آمد که نشان از افزایش قابل توجه مقدار تنش تسلیم برای نمونه حاوی نانوذره است.

۴- نتیجه‌گیری

برای تولید سیال مگنتورئولوژیک از روغن سیلیکون به عنوان سیال پایه استفاده شده است. در همه نمونه‌ها از پودر آهن کربونیل با اندازه متوسط ذرات ۲/۷ میکرومتر استفاده شد. ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات اکسید

4460.

- [3] M.W. Kim, W.J. Han, Y.H. Kim, H.J. Choi, Effect of a hard magnetic particle additive on rheological characteristics of microspherical carbonyl iron-based magnetorheological fluid, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 506 (2016) 812-820.
- [4] Y. Rabbani, M. Shirvani, S. Hashemabadi, M. Keshavarz, Application of artificial neural networks and support vector regression modeling in prediction of magnetorheological fluid rheometry, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 520 (2017) 268-278.
- [5] Y. Chen, C. Xu, J. Huang, D. Wu, Q. Lv, Rheological properties of nanocrystalline cellulose suspensions, *Carbohydrate polymers*, 157 (2017) 303-310.
- [6] P. Yang, P. Zhang, C. Shi, L. Chen, J. Dai, J. Zhao, The functional separator coated with core-shell structured silica-poly (methyl methacrylate) sub-microspheres for lithium-ion batteries, *Journal of membrane science*, 474 (2015) 148-155.
- [7] F.F. Fang, J.H. Kim, H.J. Choi, Synthesis of core-shell structured PS/Fe₃O₄ microbeads and their magnetorheology, *Polymer*, 50(10) (2009) 2290-2293.
- [8] S. Han, J. Choi, H. Kim, S. Kim, Y. Seo, Static yield stress of a magnetorheological fluid containing pickering emulsion polymerized Fe₃O₄/polystyrene composite particles, in: *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing, 2019, pp. 140001.
- [9] M. Yu, S. Qi, J. Fu, M. Zhu, D. Chen, Understanding the reinforcing behaviors of polyaniline-modified carbonyl iron particles in magnetorheological elastomer based on polyurethane/epoxy resin IPNs matrix, *Composites Science and Technology*, 139 (2017) 36-46.

پایداری سیال بررسی شد و نتایج نشان داد که در سه روز اول تقریباً همه نمونه‌ها با افزودن نانوذره کاملاً پایدار هستند. نانوذره باعث افزایش قابل توجه پایداری می‌شود به نحوی که با بیش از گذشت سه روز سیال کاملاً پایدار است که این مقدار پایداری قابل توجه است. همچنین نتایج نشان داد افزایش نانوذره به بیش از ۱ درصد وزنی باعث کاهش پایداری می‌شود. این کاهش پایداری به دلیل افزایش وزن زیاد سیال در طولانی مدت و از هم‌گسیختگی سوسپانسیون و در نتیجه ته‌نشینی نانوذرات است. نتایج نشان داد مقدار تقریبی ۱ درصد نانوذره پوشش داده شده با سلولز درصد مناسبی برای پایداری است.

جهت بررسی اثر سلولز در حضور نانوذرات، مقدار نانوذره آهن ۱ درصد در نظر گرفته شده است و اثر ترکیب درصدهای مختلف سلولز بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش درصد پایدارکننده سلولز مقدار پایداری افزایش پیدا کرده است. که ۵ درصد وزنی سلولز و ۱ درصد وزنی نانوذره پوشش داده شده با سلولز پایداری بالایی در مدت زمان بیش از یک ماه دارد. همچنین مقدار تنش برشی و تنش تسلیم نمونه حاوی نانوذره بهینه با نمونه بدون افزودنی مقایسه شد. نتایج نشان داد که نمونه حاوی افزودنی دارای تنش برشی بالاتری نسبت به نمونه بدون افزودنی است و همچنین مقدار تنش تسلیم نمونه حاوی نانوذره ۱۰۰۰۰ پاسکال بیشتر از نمونه بدون افزودنی است.

تشکر و قدردانی

نتایج مندرج در این مقاله از طرح تحقیقاتی مصوب باشگاه پژوهشگران و نخبگان جوان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران با کد طرح ۹۵۳۶۸ بوده و هزینه‌های مالی آن نیز به وسیله اعتبارات پژوهشی مصوب تامین شده است. بدین وسیله مراتب تشکر و قدردانی اعلام می‌شود.

منابع

- [1] X. Zhu, X. Jing, L. Cheng, Magnetorheological fluid dampers: a review on structure design and analysis, *Journal of intelligent material systems and structures*, 23(8) (2012) 839-873.
- [2] Y. Rabbani, M. Ashtiani, S.H. Hashemabadi, An experimental study on the effects of temperature and magnetic field strength on the magnetorheological fluid stability and MR effect, *Soft matter*, 11(22) (2015) 4453-

- composites of conducting polyaniline/nano-sized magnetite and their magnetorheology, *Materials Letters*, 62(17-18) (2008) 2897-2899.
- [15] H.-t. Pu, F.-j. Jiang, Z.-l. Yang, Preparation and properties of soft magnetic particles based on Fe₃O₄ and hollow polystyrene microsphere composite, *Materials Chemistry and Physics*, 100(1) (2006) 10-14.
- [16] K. Hayashi, W. Sakamoto, T. Yogo, Magnetic and rheological properties of monodisperse Fe₃O₄ nanoparticle/organic hybrid, *Journal of Magnetism and Magnetic materials*, 321(5) (2009) 450-457.
- [17] X. Qiao, J. Zhou, B.P. Binks, X. Gong, K. Sun, Magnetorheological behavior of Pickering emulsions stabilized by surface-modified Fe₃O₄ nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 412 (2012) 20-28.
- [18] Y. Rabbani, N. Hajinajaf, O. Tavakoli, An experimental study on stability and rheological properties of magnetorheological fluid using iron nanoparticle core-shell structured by cellulose, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 135(3) (2019) 1687-1697.
- [10] M.A. Rahman, U. Culsum, A. Kumar, H. Gao, N. Hu, Immobilization of a novel cold active esterase onto Fe₃O₄/cellulose nano-composite enhances catalytic properties, *International journal of biological macromolecules*, 87 (2016) 488-497.
- [11] K.K. Sadasivuni, D. Ponnamma, H.-U. Ko, H.C. Kim, L. Zhai, J. Kim, Flexible NO₂ sensors from renewable cellulose nanocrystals/iron oxide composites, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 233 (2016) 633-638.
- [12] Y.-Z. Han, L. Hong, X.-Q. Wang, J.-Z. Liu, J. Jiao, M. Luo, Y.-J. Fu, Biodiesel production from Pistacia chinensis seed oil via transesterification using recyclable magnetic cellulose-based catalyst, *Industrial Crops and Products*, 89 (2016) 332-338.
- [13] N. Ali, B. Zhang, H. Zhang, W. Zaman, X. Li, W. Li, Q. Zhang, Interfacially active and magnetically responsive composite nanoparticles with raspberry like structure; synthesis and its applications for heavy crude oil/water separation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 472 (2015) 38-49.
- [14] J.H. Kim, F.F. Fang, H.J. Choi, Y. Seo, Magnetic