

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

ای قادری که خدایی را سزایی،

و ای خالقی که کمران را راهمایی،

جان ما را صفای خود ده،

و ما را از فضل و کرم خود آن ده، که آن به.

تقدیم بہ پدر، مادر و ہمسر کرامیم  
بہ پاس عاطفہ سرشار و کرمای امید بخش و جودشان،  
بہ پاس قلب ہای بزرگشان و  
بہ پاس محبت ہای بی دریغشان.

تقدیم بہ اساتید ارجمند، سرکار خانم دکتر الہہ گوہر شادی و جناب آقای دکتر سید مجتبیٰ زبرد  
بہ پاس آموزش ہای ارزندہ شان،  
بہ پاس راہنمائی ہای بی دریغ و  
بہ پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمہ اشار و از خود گذشتی.



دانشکده‌ی علوم پایه

پایان نامه جهت اخذ درجه‌ی دکتری  
در رشته‌ی شیمی فیزیک

تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن - خاک رس به روش آسیاکاری پر انرژی  
و مطالعه‌ی مورفولوژی، بلورینگی و پایداری گرمایی آن‌ها

و

مطالعه‌ی سینتیک بلوری شدن غیرهم‌دمای  
نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن - خاک رس

و

تهیه، مشخصه‌یابی و اندازه‌گیری برخی از خواص انتقالی نانوسیالات  
مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

مؤلف:

مریم ابارشی

اساتید راهنما:

دکتر الهه گوهرشادی - دکتر سید مجتبی زبرجد

استاد مشاور:

دکتر عباس یوسفی

شهریورماه ۱۳۸۹

# شکر و قدردانی

قبل از هر چیز، خداوند قادر مطلق را به خاطر همه محبت‌های پایدار و بی‌پایانش سپاسگزارم. عمیق‌ترین سپاسگزاری خود را به خانواده‌ام و به ویژه پدر و مادر عزیزم به خاطر محبت و حمایت‌های بی‌منتشان تقدیم می‌دارم. از خداوند بزرگ به خاطر نعمت داشتن همسر گرانقدرم، دکتر حسن خندان فدافن، سپاسگزارم. او همواره چون کوهی استوار در کنار من بوده و مهمتر آن- که با بذل آرامش بسیار، باعث شکوفایی و پیشرفت من بوده است. هرگز نمی‌توانم مراتب تشکر و سپاسگزاری خود را به خاطر مهربانی، صبر و حمایت بیدریغش در این سال‌ها بیان نمایم. از اساتید راهنمای عزیزم، سرکار خانم پروفسور گوهرشادی و جناب آقای دکتر زبرجد به خاطر حمایت‌های همیشگی‌شان در طول دوران تحصیل و تحقیق و همچنین به خاطر صبر، ایجاد انگیزه و اشتیاق سپاسگزارم. راهنمایی‌های آن‌ها در تمامی مراحل تحقیق و نگارش این پایان‌نامه کمک شایانی به من نموده است.

از استاد مشاورم، جناب آقای دکتر یوسفی، به خاطر تمام حمایت‌ها و کمک‌هایشان در طول دوران تحصیل در مقطع دکتری سپاسگزارم. همچنین، از اعضای کمیته دفاع، جناب آقای پروفسور پارسافر، جناب آقای پروفسور کمپانی و جناب آقای دکتر امام پور به خاطر داوری دقیق پایان‌نامه و ارائه نکات ارزشمند سپاسگزارم.

در پایان، از تمامی دوستانم در دانشگاه فردوسی مشهد به ویژه، سرکار خانم لاله و جناب آقای دکتر موسوی که در طی شش سال گذشته همواره حامی من بوده و کمک شایانی به من نمودند صمیمانه تشکر می‌کنم و در هر جای دنیا که باشم، همواره در خاطر من خواهند بود.

## چکیده

در دهه‌ی اخیر، نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری به دلیل خواص منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی، از نظر تحقیقات پایه و کاربردهای صنعتی مورد توجه ویژه قرار گرفته‌اند. در بین این گروه از مواد مهندسی، نانوکامپوزیت‌های پلیمر- خاکرس به دلیل خواص قابل ملاحظه نسبت به پلیمر خالص از قبیل خواص مکانیکی بهتر، پایداری گرمایی بیشتر، ضریب انبساط گرمایی کمتر و نفوذ پذیری گاز مورد توجه بیشتری قرار دارند. اولین قسمت این پایان نامه، چهار هدف اصلی را دنبال می‌کند. اولین هدف، تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن- خاکرس با روش آسیاکاری پر انرژی به عنوان یک روش جدید و مشخصه‌یابی آن‌ها با استفاده از روش‌های متفاوت می‌باشد. دومین هدف، بررسی مورفولوژی نمونه‌های پلی‌اتیلن خالص و نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن- خاکرس آسیاکاری شده می‌باشد. بدین منظور مورفولوژی و اندازه‌ی ذرات پلی‌اتیلن خالص و نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز الک مورد بررسی قرار گرفت. بررسی تأثیر همزمان زمان آسیاکاری و مقدار خاکرس بر مورفولوژی و دانه بندی پودر پلی‌اتیلن مورد توجه و حائز اهمیت است. نتایج نشان می‌دهد که میانگین اندازه‌ی ذرات پلی‌اتیلن آسیاکاری شده بیشتر از پلی‌اتیلن بدون آسیاکاری است زیرا مکانیسم غالب در طی آسیاکاری پدیده‌ی جوش می‌باشد. همچنین اندازه‌ی ذرات نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن- خاکرس با افزایش مقدار خاکرس بعد از آسیاکاری افزایش پیدا می‌کند. سومین هدف بررسی درجه‌ی بلورینگی پلی‌اتیلن و نانوکامپوزیت‌های آن با روش پراش پرتو X می‌باشد. همچنین اثر زمان آسیاکاری و مقدار خاکرس بر درجه‌ی بلورینگی پلی‌اتیلن نیز بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که زمان آسیاکاری بر بلورینگی پلی‌اتیلن به ویژه در زمان‌های اولیه‌ی آسیاکاری اثر زیادی دارد و درجه‌ی بلورینگی پلی‌اتیلن با افزایش خاکرس کاهش می‌یابد. آخرین هدف این قسمت، مطالعه‌ی پایداری گرمایی پلی‌اتیلن و نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن- خاکرس با استفاده از آنالیز وزن‌سنجی گرمایی است. اثر زمان آسیاکاری و مقدار خاکرس بر پایداری گرمایی پلی‌اتیلن نیز بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان آسیاکاری اتلاف جرم پلی‌اتیلن خالص به دماهای بالاتر انتقال می‌یابد. افزودن خاکرس می‌تواند به طور قابل ملاحظه‌ای دمای تخریب پلی‌اتیلن را افزایش دهد و از طرف دیگر تخریب آغازین پلی‌اتیلن را سرعت بخشد.

سینتیک بلوری شدن پلیمرهای نیمه بلورین برای دهه‌های متمادی موضوع مورد توجه بسیاری از تحقیقات بوده است. اگرچه آنالیز فرایند بلوری شدن غیرهم‌دما به دلیل تغییر پیوسته‌ی شرایط خارجی نظیر دمای بلوری شدن ممکن است نسبت به فرایند هم‌دما پیچیده‌تر باشد، ولی تعیین آن اطلاعات فراوانی را در مورد گذار بلوری در اختیار می‌گذارد. هدف اصلی قسمت دوم مطالعه‌ی حاضر، تحقیق بر روی سینتیک بلوری شدن غیرهم‌دما PE و نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن-خاکرس (PECN) در سرعت‌های سردسازی متفاوت است. برای رسیدن به این هدف، داده‌های تجربی مربوط به PE خالص و PECN با ۱۵٪ وزنی (PECN15) بعد از ۶۰ ساعت آسیاکاری به روش گرماسنجی تفاضلی روبشی بدست آمد. معادلات آورامی، اوزاوا و مو برای توصیف رفتار بلوری شدن غیرهم‌دما و تعیین پارامترهای بلوری شدن استفاده شد. همچنین انرژی فعال‌سازی برای بلوری شدن غیرهم‌دما PE و PECN15 به روش کیسینجر محاسبه شد. آنالیز سینتیکی نشان می‌دهد که معادله‌ی اوزاوا نمی‌تواند توصیف مناسبی را برای بلوری شدن غیرهم‌دما PE و PECN15 فراهم آورد، اما روش لیو توانست به طور موفقیت آمیزی بلوری شدن غیرهم‌دما نمونه‌ها را توصیف کند. سرعت بلوری شدن PECN15 از PE خالص بیشتر است. علاوه بر این خاکرس می‌تواند قابلیت PE را برای بلوری شدن هنگامی که در سرعت سردسازی واحدی از حالت مذاب سرد شود، افزایش دهد.

نانوسیال مغناطیسی یا فروسیال به خاطر برخی از خواص منحصر به فرد به عنوان یک سیال هوشمند رفتار می‌کند. مطالعه‌ی خصوصیات انتقال گرما نانوسیالات مغناطیسی بسیار مورد توجه قرار دارد. این نانوسیال به ویژه از نظر مطالعات بنیادی در زمینه‌ی رفتار گرمایی نانوسیالات مغناطیسی و توسعه‌ی ابزارهای گرمایی کاربردی در تعدادی از حوزه‌ها از اهمیت زیادی برخوردار است. در سومین قسمت این پایان نامه، مطالعه‌ی هدایت گرمایی نانوسیالات  $Fe_3O_4$  در آب و ویسکوزیته‌ی نانوسیالات  $\alpha-Fe_2O_3$  در گلیسرول ارائه می‌گردد. برای رسیدن به این هدف، نانوذرات سوپرپارامغناطیس  $Fe_3O_4$  به روش هم‌رسوبی شیمیایی در شرایط مختلف تهیه و نانوسیالات  $Fe_3O_4$  با پراکنده کردن این نانوذرات در آب مقطر به عنوان سیال پایه تهیه شدند. به منظور بهبود در پراکندگی نانوذرات  $Fe_3O_4$  در آب مقطر از تترامیل آمونیم هیدروکسید استفاده شد. هدایت گرمایی مؤثر نانوسیالات  $Fe_3O_4$  در دماها و کسرهای حجمی متفاوت به طور تجربی اندازه‌گیری شد. نتایج نشان می‌دهد که هدایت گرمایی نانوسیالات  $Fe_3O_4$  در دمای  $40^\circ C$  به ازای افزایش کسر حجمی به ۳٪ حجمی تا ۱۱/۵٪ افزایش می‌یابد. نتایج تجربی با چند مدل نظری مختلف نیز مقایسه گردید. همچنین نانوذرات  $\alpha-Fe_2O_3$  به روش گرمادهی محلول تهیه و در گلیسرول به عنوان سیال پایه پراکنده شدند. ویسکوزیته‌ی نانوسیالات  $\alpha-Fe_2O_3$  در گلیسرول به عنوان تابعی از کسر حجمی، دما و نرخ

برشی اندازه‌گیری شد. نتایج نشان می‌دهد که نانوسیالات  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  در گلیسرول، سیالاتی غیرنیوتنی با رفتار رقیق شدن برشی هستند و رفتار رقیق شدن برشی در کسرهای حجمی بزرگتر و دماهای پایین‌تر مشهودتر است. ویسکوزیته‌ی نانوسیالات به طور قابل ملاحظه‌ای با افزایش دما کاهش یافته و با افزایش کسر حجمی نانو ذرات افزایش می‌یابد. رفتار رئولوژیکی نانوسیالات  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  در گلیسرول را نمی‌توان با مدل‌های انیشتن، برینکمن و بچلور توصیف کرد، در حالی که وابستگی دمایی ویسکوزیته‌ی این نانوسیالات به خوبی با معادله‌ی VFT توصیف می‌شود.

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست جدول ها	XI
فهرست شکل ها	XIII
قسمت اول: تهیهی نانوکامپوزیت های پلی اتیلن-خاک رس به روش آسیاکاری پر انرژی و مطالعهی مورفولوژی، بلورینگی و پایداری گرمایی آنها	۱
فصل ۱: مقدمه	۲
۱-۱ توصیف مختصری در مورد کامپوزیت ها	۲
۲-۱ نانوکامپوزیت ها	۳
۳-۱ نانوکامپوزیت های زمینه پلیمری	۴
۴-۱ نانوکامپوزیت های پلیمر-خاک رس	۵
۱-۴-۱ روش های تهیهی نانوکامپوزیت های پلیمر-خاک رس	۶
۲-۴-۱ خواص نانوکامپوزیت های پلیمر-خاک رس	۷
۱-۲-۴-۱ نفوذناپذیری	۸
۲-۲-۴-۱ اشتعال پذیری	۸
۳-۲-۴-۱ پایداری گرمایی	۹
۴-۲-۴-۱ مکانیکی	۹
۵-۱ نانوکامپوزیت های پلی اتیلن-خاک رس	۹
فصل ۲: بررسی متون (نانوکامپوزیت های پلی اتیلن-خاک رس)	۱۱
۱-۲ روش های تهیه	۱۱
۱-۱-۲ روش محلول	۱۱
۲-۱-۲ پلیمریزاسیون همزمان	۱۲
۳-۱-۲ درهم رفتگی ذوبی	۱۴
۲-۲ برخی از خواص مهم	۱۷
۱-۲-۲ خواص گرمایی	۱۸
۲-۲-۲ اشتعال پذیری	۲۰
۳-۲-۲ بلورینگی	۲۱
۳-۲ اهداف مطالعهی حاضر	۲۲



فصل ۳: مواد و روش تحقیق ..... ۲۵

۱-۳ مواد اولیه ..... ۲۵

۲-۳ تهیه‌ی نمونه‌ها ..... ۲۷

۳-۳ مشخصه یابی ..... ۲۹

۱-۳-۳ پراش پرتو X ..... ۲۹

۲-۳-۳ طیف سنجی فوریه‌ی فرسرخ ..... ۲۹

۳-۳-۳ ارزیابی میکروسکوپی ..... ۲۹

۴-۳ آنالیز الکترون ..... ۳۰

۵-۳ آنالیز وزن سنجی گرمایی ..... ۳۱

فصل ۴: نتایج و بحث ..... ۳۳

۱-۴ مشخصه یابی ..... ۳۳

۲-۴ مورفولوژی ..... ۳۸

۱-۲-۴ پلی اتیلن خالص ..... ۳۸

۲-۲-۴ نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن - خاک رس ..... ۴۳

۳-۴ بلورینگی ..... ۴۸

۱-۳-۴ پلی اتیلن خالص ..... ۴۹

۱-۱-۳-۴ محاسبه‌ی اندازه‌ی بلورک‌ها ..... ۴۹

۲-۱-۳-۴ محاسبه‌ی درجه‌ی بلورینگی ..... ۵۲

۲-۳-۴ نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن - خاک رس ..... ۵۳

۱-۲-۳-۴ محاسبه‌ی اندازه‌ی بلورک‌ها ..... ۵۶

۲-۲-۳-۴ محاسبه‌ی درجه‌ی بلورینگی ..... ۵۶

۴-۴ خواص گرمایی ..... ۵۷

۱-۴-۴ پلی اتیلن خالص ..... ۵۷

۲-۴-۴ نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن - خاک رس ..... ۵۹

۵-۴ نتیجه‌گیری ..... ۶۳

۶-۴ تحقیقات پیشنهادی آینده ..... ۶۴

مراجع ..... ۶۶

قسمت دوم: مطالعه‌ی سینتیک بلوری شدن غیرهم‌دمای نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن - خاک رس

..... ۷۱

فصل ۱: مقدمه ..... ۷۲

۱-۱ بلوری شدن پلیمر.....	۷۲
۱-۱-۱ هسته‌زایی بلور.....	۷۳
۱-۱-۱-۱ هسته‌زایی همگن و ناهمگن.....	۷۳
۱-۱-۱-۲ هسته‌زایی گرمایی و آترمال.....	۷۴
۲-۱-۱ رشد بلور.....	۷۴
۲-۱ سینتیک بلوری شدن پلیمرها.....	۷۵
۳-۱ مدل‌های سینتیک بلوری شدن پلیمرها.....	۷۷
۱-۳-۱ نظریه‌ی آرامی اصلاح‌شده توسط جیزنری.....	۷۸
۲-۳-۱ نظریه‌ی اوزاوا.....	۷۹
۳-۳-۱ نظریه‌ی لیو.....	۷۹
۴-۳-۱ نظریه‌ی زیابیکی.....	۸۰
۵-۳-۱ انرژی فعال‌سازی برای بلوری شدن غیرهم‌دما.....	۸۱

فصل ۲: بررسی تاریخی سینتیک بلوری شدن برخی از نانوکامپوزیت‌های پلیمری مهم ..... ۸۳

۱-۲ نانوکامپوزیت‌های پلی‌آمید.....	۸۳
۲-۲ نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن.....	۸۴
۳-۲ نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن ترفتالات.....	۸۷
۴-۲ نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن.....	۸۸
۵-۲ اهداف مطالعه‌ی حاضر.....	۸۹

فصل ۳: نتایج و بحث ..... ۹۱

۱-۳ آزمایش‌های گرماسنجی تفاضلی روبشی (DSC).....	۹۱
۲-۳ رفتار بلوری شدن غیرهم‌دما.....	۹۲
۳-۳ آنالیز سینتیک بلوری شدن غیرهم‌دما.....	۹۵
۱-۳-۳ آنالیز انجام گرفته بر اساس نظریه‌ی آرامی.....	۱۰۳
۲-۳-۳ آنالیز انجام گرفته بر اساس نظریه‌ی اوزاوا.....	۱۰۵
۳-۳-۳ آنالیز انجام گرفته بر اساس نظریه‌ی لیو (اصلاح‌شده‌ی مدل‌های آرامی- اوزاوا).....	۱۰۶
۴-۳-۳ آنالیز انجام گرفته بر اساس قابلیت بلوری شدن سینتیکی زیابیکی.....	۱۰۷
۵-۳-۳ انرژی فعال‌سازی برای بلوری شدن غیرهم‌دما.....	۱۱۱

۱۱۱.....	۴-۳ نتیجه‌گیری.....
۱۱۲.....	۵-۳ تحقیقات پیشنهادی آینده.....
۱۱۳.....	مراجع.....

۱۱۶.....	قسمت سوم: تهیه، مشخصه یابی و اندازه‌گیری برخی از خواص انتقالی نانوسیالات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4$ و $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....
----------	--

۱۱۷.....	فصل ۱: مقدمه.....
----------	-------------------

۱۱۷.....	۱-۱ توصیف نانوسیالات.....
۱۱۹.....	۲-۱ انواع نانوسیالات.....
۱۲۰.....	۳-۱ روش‌های تهیه‌ی نانوسیال.....
۱۲۲.....	۴-۱ پایداری نانوسیالات.....
۱۲۴.....	۵-۱ کاربردهای نانوسیالات.....
۱۲۵.....	۱-۵-۱ نانوسیالات انتقال گرما.....
۱۲۵.....	۲-۵-۱ نانوسیالات مغناطیسی.....
۱۲۶.....	۳-۵-۱ نانوسیالات روان‌کننده.....
۱۲۷.....	۶-۱ خواص نانوسیالات.....
۱۲۷.....	۱-۶-۱ هدایت گرمایی.....
۱۲۷.....	۱-۱-۶-۱ اندازه‌گیری تجربی هدایت گرمایی.....
۱۲۹.....	۲-۱-۶-۱ پارامترهای مؤثر بر هدایت گرمایی نانوسیالات.....
۱۲۹.....	۳-۱-۶-۱ مکانیسم افزایش هدایت گرمایی نانوسیالات.....
۱۳۰.....	۴-۱-۶-۱ چند مدل معروف برای هدایت گرمایی نانوسیالات.....
۱۳۵.....	۲-۶-۱ چگالی.....
۱۳۵.....	۳-۶-۱ ظرفیت گرمایی.....
۱۳۵.....	۴-۶-۱ ویسکوزیته.....
۱۳۶.....	۱-۴-۶-۱ ملاحظات در مورد ویسکوزیته.....
۱۳۸.....	۲-۴-۶-۱ چند مدل نظری در مورد ویسکوزیته.....

۱۴۰.....	فصل ۲: بررسی متون.....
----------	------------------------

۱۴۰.....	۱-۲ نانوسیالات $\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....
۱۴۱.....	۲-۲ نانوسیالات $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....
۱۴۲.....	۳-۲ هدف مطالعه‌ی حاضر.....

فصل ۳: مواد و روش تحقیق ..... ۱۴۵

- ۱-۳ مواد اولیه ..... ۱۴۵
- ۲-۳ تهیه‌ی نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  و  $Fe_2O_3$  ..... ۱۴۶
- ۳-۳ تهیه‌ی نانوسیالات  $Fe_3O_4$  در آب و  $\alpha-Fe_2O_3$  در گلیسرول ..... ۱۴۷
- ۴-۳ مشخصه یابی ..... ۱۴۸
- ۵-۳ اندازه‌گیری هدایت گرمایی ..... ۱۴۸
- ۶-۳ اندازه‌گیری ویسکوزیته ..... ۱۴۹

فصل ۴: نتایج و بحث ..... ۱۵۱

- ۱-۴ مشخصه یابی ..... ۱۵۱
- ۱-۱-۴ مگنتیت ..... ۱۵۲
- ۲-۱-۴ هماتیت ..... ۱۵۸
- ۲-۴ اندازه‌گیری برخی از خواص انتقالی ..... ۱۶۰
- ۱-۲-۴ اندازه‌گیری هدایت گرمایی نانوسیالات  $Fe_3O_4$  در آب ..... ۱۶۰
- ۱-۱-۲-۴ اثر کسر حجمی ..... ۱۶۱
- ۲-۱-۲-۴ اثر دما ..... ۱۶۱
- ۳-۱-۲-۴ مدل‌های نظری ..... ۱۶۲
- ۲-۲-۴ اندازه‌گیری ویسکوزیته‌ی نانوسیالات  $\alpha-Fe_2O_3$  در گلیسرول ..... ۱۶۵
- ۱-۲-۲-۴ اثر نرخ برشی و دما ..... ۱۶۶
- ۲-۲-۲-۴ اثر کسر حجمی ذرات ..... ۱۷۰
- ۳-۲-۲-۴ مدل‌های نظری ..... ۱۷۰
- ۳-۴ نتیجه‌گیری ..... ۱۷۴
- ۴-۴ تحقیقات پیشنهادی آینده ..... ۱۷۵
- مراجع : ..... ۱۷۶

## فهرست جدول‌ها

صفحه

جدول

### قسمت اول:

- (۱-۳). خواص فیزیکی پودر پلی‌اتیلن. .... ۲۶
- (۲-۳). ترکیب نانوکامپوزیت‌های مورد بررسی قرار گرفته در این تحقیق. .... ۲۸
- (۳-۳). شماره‌ی مش استاندارد و اندازه‌ی الک‌ها. .... ۳۲
- (۴-۳). آنالیز الک PECN10 بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری. .... ۳۲
- (۱-۴). انتساب پیک‌های FTIR خاک‌رس و پلی‌اتیلن خالص. .... ۳۸
- (۲-۴). گستره‌ی D20 ، D60 و D80 نمونه‌های PE ، PECN5 ، PECN10 و PECN15. .... ۴۷
- (۳-۴). اندازه‌ی کریستالیت‌های پلی‌اتیلن در زمان‌های آسیاکاری متفاوت. .... ۵۱
- (۴-۴). درجه‌ی بلورینگی پلی‌اتیلن در زمان‌های آسیاکاری متفاوت. .... ۵۳
- (۵-۴). اندازه‌ی کریستالیت‌های نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن-خاک‌رس. .... ۵۶
- (۶-۴). درجه‌ی بلورینگی نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن-خاک‌رس. .... ۵۷
- (۷-۴). داده‌های آنالیز وزن سنجی گرمایی برای پلی‌اتیلن و نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن-خاک‌رس. .... ۶۳

### قسمت دوم:

- (۱-۳). مقادیر  $T_{0.99}$ ،  $T_p$ ،  $T_{0.01}$  و  $\Delta T$  برای PE خالص و PECN15 در سرعت‌های سردسازی متفاوت. .... ۹۴
- (۲-۳). آنالیزهای کمی تابع بلورینگی نسبی بر حسب زمان برای PE خالص و PECN15 در سرعت‌های سردسازی متفاوت. .... ۹۹
- (۳-۳). عرض از مبدأ، شیب و مقدار رگرسیون ( $r^2$ ) خطوط رسم شده برای نمودارهای  $\ln t_x$  بر حسب  $\ln \alpha$  در سرعت‌های سردسازی متفاوت. .... ۱۰۲
- (۴-۳). مقادیر  $n$  و  $Z_c$  برای PE و PECN15 در سرعت‌های سردسازی متفاوت. .... ۱۰۵
- (۵-۳). مقادیر  $b$  و  $F(T)$  برای PE خالص و PECN15 در درجه‌ی بلورینگی نسبی متفاوت. .... ۱۱۰
- (۶-۳). مقادیر پارامترهای سینتیکی مختلف برای PE خالص و PECN15 بر اساس آنالیز زیابیکی. .... ۱۱۰

### قسمت سوم:

- (۱-۱). هدایت گرمایی جامدات و مایعات متداول. .... ۱۱۸
- (۲-۱). پایداری نانوسیالات بر حسب پتانسیل زتا. .... ۱۲۴
- (۱-۳). شرایط مختلف استفاده شده در سنتز  $Fe_3O_4$ . .... ۱۴۶

- (۱-۴). هدایت گرمایی آب خالص. .... ۱۶۰
- (۲-۴). مقادیر عرض از مبدأ و شیب خطوط رگرسیون رسم شده در نمودارهای تنش برشی بر حسب نرخ برشی. .... ۱۷۰
- (۳-۴). ثابت‌های تجربی معادله‌ی ۲-۴ و انحراف میانگین ( $D_m$ ) بین معادله و اندازه‌گیری‌ها. .... ۱۷۴

## فهرست شکل‌ها

شکل

صفحه

### قسمت اول:

- (۱-۱). طرحی از پرکننده‌های نانو..... ۵
- (۲-۱). مسیر پیچ و خم دار در نانوکامپوزیت پلیمر- خاکرس..... **Error! Bookmark not defined.**
- (۱-۳). طرح پراش پرتو X پلی اتیلن خالص قبل از آسیاکاری..... ۲۶
- (۲-۳). مورفولوژی پلی اتیلن خالص قبل از آسیاکاری..... ۲۶
- (۳-۳). مورفولوژی خاکرس خالص قبل از آسیاکاری..... ۲۷
- (۴-۳). طرحی از یک آسیای ماهواره‌ای ..... ۲۸
- (۵-۳). دستگاه آنالیز الکترون..... ۳۱
- (۱-۴). تصاویر TEM نمونه‌ی PECN15 بعد از ۶۰ ساعت آسیاکاری در دو بزرگ‌نمایی الف) ۱۲۵۰۰ و ب) ۲۵۰۰۰..... ۳۳
- (۲-۴). الف) تصویر SEM نمونه‌ی PECN10 بعد از ۱۰ ساعت آسیاکاری و ب) و ج) آنالیز EDX ذره-های کوچک نشاندار شده..... ۳۵
- (۳-۴). تصاویر SEM نمونه‌ی PECN10 بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری در بزرگ‌نمایی الف) ۱۰۰۰ و ب) ۵۰۰۰ هر دو تصویر با استفاده از روش الکترون برگشتی گرفته شده‌اند..... ۳۶
- (۴-۴). طیف‌های FTIR خاکرس، پلی اتیلن و نانوکامپوزیت پلی اتیلن- خاکرس..... ۳۷
- (۵-۴). تصاویر SEM پودر پلی اتیلن با بزرگ‌نمایی ۱۰۰ در زمان‌های آسیاکاری متفاوت الف) ۰، ب) ۱۰، ج) ۲۰، د) ۴۰ و ه) ۶۰ ساعت. فلش‌های سفید رنگ پولک‌های جوش خورده را نشان می‌دهد..... ۴۰
- (۶-۴). مراحل متفاوت سیستم‌های نرم نرم در طی فرایند آسیاکاری ..... ۴۱
- (۷-۴). توزیع اندازه‌ی ذرات پودر پلی اتیلن در زمان‌های متفاوت آسیاکاری الف) ۰، ب) ۱۰، ج) ۲۰، د) ۴۰، ه) ۸۰ و و) ۱۰۰ ساعت..... ۴۲
- (۸-۴). مراحل مختلف سیستم‌های نرم-تردد در طی فرایند آسیاکاری ..... ۴۳
- (۹-۴). مورفولوژی نمونه‌ی PECN15 در زمان‌های متفاوت آسیاکاری با بزرگ‌نمایی ۱۰۰ (چپ) و ۲۰۰ (راست)..... ۴۵
- (۱۰-۴). اثر زمان آسیاکاری بر اندازه‌ی ذرات الف) PE، ب) PECN5، ج) PECN10 و د) PECN15..... ۴۶
- (۱۱-۴). اندازه‌ی ماکزیمم و مینیمم پودرهای پلی اتیلن و نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن- خاکرس به عنوان تابعی از زمان آسیاکاری: الف) PE، ب) PECN5، ج) PECN10 و و) PECN15..... ۴۸
- (۱۲-۴). الگوهای پراش پرتو ایکس پلی اتیلن بدون آسیاکاری و پلی اتیلن آسیاکاری شده در زمان‌های مختلف..... ۵۰
- (۱۳-۴). ساختار اسفرولایتی و نواحی بلورین و آمورف..... ۵۱

(۱۴-۴). نواحی بلورین و آمورف پیک پلی اتیلن..... ۵۲

(۱۵-۴). الگوهای پراش پرتو ایکس PE ، PECN5 ، PECN10 و PECN15 بعد از الف (۲۰ و ب) ۴۰ ساعت آسیاکاری..... ۶۴

(۱۶-۴). الگوهای پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت‌های الف (PECN5 و ب) PECN10 به ازای زمان‌های متفاوت آسیاکاری..... ۵۵

(۱۷-۴). منحنی‌های الف (TGA و ب) DTG پلی اتیلن خالص در زمان‌های متفاوت آسیاکاری..... ۶۰

(۱۸-۴). منحنی‌های الف (TGA و ب) DTG نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلن- خاک رس بعد از ۴۰ ساعت آسیاکاری..... ۶۱

(۱۹-۴). منحنی‌های الف (TGA و ب) DTG نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلن- خاک رس بعد از ۶۰ ساعت آسیاکاری..... ۶۲

### قسمت دوم:

(۱-۱). بلوری شدن اسفرولایتی نوعی الف (مرحله ۱، ب) مرحله ۲، ج) مرحله ۳، د) مرحله ۴، ه) مرحله ۵ و و) مرحله ۶ [۱۰، ۱۱]..... ۷۶

(۱-۳). برنامه‌ی دمایی برای آنالیز گرماسنجی..... ۹۲

(۲-۳). منحنی‌های بلوری شدن غیرهم‌دما برای الف (PE خالص و ب) PECN15 در سرعت‌های سردسازی متفاوت..... ۹۳

(۳-۳). بلورینگی نسبی به عنوان تابعی از دما برای بلوری شدن غیرهم‌دما الف (PE خالص و ب) PECN15 در سرعت‌های سردسازی متفاوت..... ۹۶

(۴-۳). بلورینگی نسبی به عنوان تابعی از زمان برای بلوری شدن غیرهم‌دما الف (PE خالص و ب) PECN15 در سرعت‌های سردسازی متفاوت..... ۹۷

(۵-۳). زمان بلوری شدن در مقادیر متفاوت بلورینگی نسبی بر حسب سرعت سردسازی برای الف (PE خالص و ب) PECN15..... ۱۰۰

(۶-۳). رابطه‌ی بین زمان بلوری شدن در مقادیر متفاوت بلورینگی نسبی و سرعت‌های سردسازی برای الف (PE خالص و ب) PECN15..... ۱۰۱

(۷-۳). نمودارهای اورامی برای الف (PE خالص و ب) PECN15 در سرعت‌های سردسازی متفاوت..... ۱۰۴

(۸-۳). نمودارهای اوزاوا برای الف (PE خالص و ب) PECN15 در طی بلوری شدن غیرهم‌دما..... ۱۰۸

(۹-۳). نمودار  $\ln \alpha$  بر حسب  $\ln t$ ، برای الف (PE خالص و ب) PECN15 در درجه‌ی بلورینگی نسبی متفاوت..... ۱۰۹

### قسمت سوم:

(۱-۱). نمایش ترسیمی سامانه تولید نانوسیال طراحی شده برای تبخیر مستقیم مواد..... ۱۲۱

(۲-۱). طرح نمایشی برای الف (ذره‌ی پایدارشده‌ی فضایی ب) ذره‌ی پایدارشده‌ی الکتروستاتیکی..... ۱۲۳

(۳-۱). مدل نیوتن برای ویسکوزیته‌ی سیالات..... ۱۳۷



- ۱۴۷.....(۱-۳). پوشش نانوذرات با ماده فعال سطحی.
- ۱۵۳.....(۱-۴). الگوهای پراش پرتو X مربوط به نانوذرات  $Fe_2O_3$  تهیه شده در شرایط متفاوت.
- ۱۵۴.....(۲-۴). طیف FTIR نمونه‌های متفاوت  $Fe_2O_3$ .
- ۱۵۵.....(۳-۴). تصویر TEM نانوذرات  $Fe_2O_3$ .
- ۱۵۶.....(۴-۴). طرحی از منحنی نوعی M برحسب H برای یک ماده‌ی فرومغناطیس.
- ۱۵۷.....(۵-۴). منحنی‌های مغناطش نمونه‌های الف)  $MN_2$  و ب)  $MN_4$  در دمای اتاق.
- ۱۵۹.....(۶-۴). الگوهای پراش پرتو X نانوذرات  $\alpha-Fe_2O_3$ .
- ۱۵۹.....(۷-۴). تصویر TEM نانوذرات  $\alpha-Fe_2O_3$  با دو بزرگ‌نمایی برگزیده.
- ۱۶۱.....(۸-۴). نسبت هدایت گرمایی بر حسب تابعی از کسر حجمی در دمای  $30^\circ C$ .
- ۱۶۱.....(۹-۴). نسبت هدایت گرمایی بر حسب تابعی از دما در کسر حجمی‌های مختلف نانوذرات  $Fe_2O_3$ .
- ۱۶۲.....(۱۰-۴). مقایسه‌ی بین داده‌های تجربی نانوسیالات  $Fe_2O_3$  و نتایج محاسبه شده توسط مدل‌های مرسوم.
- ۱۶۳.....(۱۱-۴). مقایسه‌ی داده‌های تجربی نانوسیالات  $Fe_2O_3$  با مقادیر محاسبه شده از مدل مرشد در دمای  $30^\circ C$ .
- ۱۶۴.....(۱۲-۴). مقایسه‌ی داده‌های مطالعه‌ی حاضر با داده‌های تجربی سایر محققین.
- ۱۶۶.....(۱۳-۴). تنش برشی ( $\tau$ ) برحسب نرخ برشی ( $\dot{\gamma}^0$ ) برای گلیسرول در دماهای متفاوت.
- ۱۶۸.....(۱۴-۴). ویسکوزیته بر حسب نرخ برشی برای نانوسیال  $\alpha-Fe_2O_3$  در گلیسرول در الف)  $\phi = 25\%$  و ب)  $\phi = 75\%$  به ازای دماهای متفاوت.
- ۱۶۸.....(۱۵-۴). تنش برشی بر حسب نرخ برشی برای نانوسیال  $\alpha-Fe_2O_3$  در گلیسرول در الف)  $\phi = 25\%$  و ب)  $\phi = 75\%$  به ازای دماهای متفاوت.
- ۱۶۹.....(۱۶-۴). ویسکوزیته بر حسب کسر حجمی به ازای تندی‌های برش متفاوت در  $40^\circ C$ .
- ۱۷۱.....(۱۷-۴). ویسکوزیته بر حسب نرخ برشی به ازای کسرهای حجمی متفاوت در  $40^\circ C$ .
- ۱۷۱.....(۱۸-۴). مقایسه‌ی داده‌های تجربی مطالعه‌ی حاضر برای نانوسیال  $\alpha-Fe_2O_3$  در گلیسرول با مقادیر نظری مربوط به چند مدل.
- ۱۷۲.....(۱۹-۴). ویسکوزیته برحسب دما در نرخ برشی ثابت  $40 s^{-1}$ ، نمادها و خطوط به ترتیب مقادیر اندازه-گیری شده و محاسبه شده از معادله‌ی ۴-۱ هستند.
- ۱۷۳.....

## قسمت اول

تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن - خاک رس به

روش آسیاکاری پر انرژی و مطالعه‌ی مورفولوژی،

بلورینگی و پایداری گرمایی آنها

---

---

## فصل ۱

### مقدمه

---

---

#### ۱-۱ توصیف مختصری در مورد کامپوزیت‌ها

کامپوزیت‌ها متشکل از دو یا چند جزء مجزا یا فاز می‌باشند. برای این که یک ماده کامپوزیت نامیده شود بایستی دارای سه معیار باشد. اولاً الزاماً اجزاء باید با یک نسبت قابل ملاحظه وجود داشته باشند. دوم این که فازهای تشکیل دهنده خواص متفاوتی داشته و بنابراین خواص کامپوزیت به‌طور قابل توجهی از خواص اجزاء متفاوت باشد. ویژگی سوم این که یک کامپوزیت مصنوعی با مخلوط و ترکیب کردن مناسب اجزای تشکیل دهنده از روش‌های متفاوت ایجاد می‌شود [۱].

جزء تشکیل دهنده‌ای که در ساختار یک کامپوزیت از پیوستگی لازم برخوردار بوده و اغلب نه همیشه درصد بیشتری از ترکیب را دارا می‌باشد، زمینه<sup>۱</sup> نامیده می‌شود. جزء تشکیل دهنده‌ی دوم به لحاظ اینکه سبب افزایش یا تقویت خواص زمینه می‌شود، تقویت کننده نام دارد. علت اصلی استفاده از فاز زمینه ایجاد پیوستگی و چسبندگی بین ذرات تقویت کننده است. در بسیاری از موارد تقویت کننده از ماده‌ی زمینه سخت‌تر و محکم‌تر است. تقویت کننده‌ها می‌توانند ۱۰ تا ۷۰ درصد حجم ماده مرکب را به خود اختصاص دهند. روش‌های به کار گرفته شده برای تولید مواد مرکب به نوع زمینه و ذرات تقویت کننده بستگی دارد [۱].

به طور کلی، کامپوزیت‌ها را می‌توان به دو شکل دسته‌بندی کرد. یک دسته بندی بر اساس جنس ماده‌ی زمینه و دیگری بر اساس ساختار ماده‌ی تقویت کننده است. بر اساس جنس ماده‌ی زمینه می‌توان کامپوزیت‌ها را به شش گروه کامپوزیت‌های زمینه پلیمری (PMC)، زمینه فلزی (MMC)، زمینه سرامیکی (CMC)، کامپوزیت‌های کربن-کربن (CCC)، کامپوزیت‌های بین‌فلزی و کامپوزیت‌های

---

<sup>۱</sup> Matrix

هیبریدی دسته‌بندی کرد [۲]. کامپوزیت‌ها بر اساس ساختار ماده‌ی تقویت‌کننده به سه گروه ذره‌ای، فیبری و ورقه‌ای دسته‌بندی می‌شوند [۳].

## ۱-۲ نانوکامپوزیت‌ها

نانوکامپوزیت به ماده‌ای گفته می‌شود که دارای دو یا چند جزء باشد و حداقل یکی از اجزاء تشکیل دهنده‌ی آن در یک جهت دارای ابعاد نانو باشد [۴]. در دهه‌ی اخیر نانوکامپوزیت‌ها به علت دارا بودن خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته اند. ابعاد فاز تقویت کننده در نانوکامپوزیت معمولاً بین ۱-۱۰۰ nm است که منجر به ایجاد خواص جدیدی در مقایسه با پلیمر خالص سازنده‌ی نانوکامپوزیت و میکروکامپوزیت‌های متناظر می‌شود [۵]. خواص نانوکامپوزیت‌ها نه تنها به خواص اجزای تشکیل دهنده آن‌ها بلکه به مورفولوژی و خصوصیات فصل مشترک بین زمینه و تقویت کننده نیز بستگی دارد [۶].

نانوکامپوزیت‌ها کاربردهای بسیار زیادی در هوا و فضا، صنعت خودرو سازی، الکترونیک، القای بیوشیمیایی، اپتیک غیر خطی، مواد تقویت شده‌ی مکانیکی سبک، حسگرها، نانوسیم‌ها، باتری‌ها، بیوسرامیک‌ها، مبدل‌های انرژی و غیره دارند [۷].

به طور کلی نانوکامپوزیت‌ها به سه دسته‌ی اصلی نانوکامپوزیت‌های زمینه‌ی سرامیکی، زمینه‌ی فلزی و زمینه‌ی پلیمری تقسیم بندی می‌شوند. در نانوکامپوزیت‌های زمینه‌ی سرامیکی حجم اصلی نانوکامپوزیت از سرامیک یعنی ترکیب‌های شیمیایی از گروه اکسیدها، نیتريد‌ها، بریدها، سیلیسیدها و غیره پر شده است. در بسیاری از نانوکامپوزیت‌های زمینه‌ی سرامیکی از یک فلز به عنوان تقویت کننده استفاده می‌شود [۸]. در نانوکامپوزیت‌های زمینه‌ی فلزی، تقویت کننده‌های سرامیکی سخت در یک فلز نرم یا یک زمینه‌ی آلیاژی قرار می‌گیرند. نانوکامپوزیت‌های زمینه‌ی فلزی ترکیبی از خواص فلزی (شکل‌پذیری و سختی) و خواص سرامیکی (مقاومت و مدول بالا) را دارا هستند که منجر به مقاومت بیشتر در برابر برش، فشار و توانایی به کارگیری در دماهای بالا می‌شود [۹]. در کاربردهای ساختاری معمولاً از زمینه‌ی سبک‌تر مانند آلومینیم، منیزیم و یا تیتانیم استفاده می‌شود، در حالی که برای کاربردهای دمای بالا استفاده از فلزاتی مانند کبالت