

# سنتز نانو کامپوزیت پلی متیل استایرن / نانوذرات اکسید روی (ZnO) به روش پلیمریزاسیون درجا (هم‌زمان)

پژوهش‌نفت

سال بیست و چهارم

شماره ۷۷

صفحه، ۴۴-۵۲

۱۳۹۳

تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۴/۴

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۱۲/۱۳

مجتبی عباسیان<sup>۱\*</sup>، سعید یگانه فتحی<sup>۱</sup> و علیرضا ختایی<sup>۲</sup>

۱-دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

۲-دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه بناب، بناب، ایران

۲-دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

m\_abbasian20@yahoo.com

## مقدمه

در سال‌های اخیر نانوذرات اکسید روی و تیتانیوم دی‌اکسید به خاطر خواص ویژه، کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف از جمله تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری پیدا کرده‌اند [۱-۳]. نانو ذرات روی اکسید، یکی از نانو ذرات معدنی پرکاربرد می‌باشد که به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب خود مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. از جمله خواص ویژه نانوذرات ZnO می‌توان به پایداری شیمیایی بالا، ثابت دی الکتریک پایین، ضریب کوپل الکترومکانیکی بالا، فعالیت کاتالیزوری بالا، جذب نور زیر قرمز و فرا بنفش و خاصیت ضد باکتری اشاره کرد. بنابراین نانوذرات ZnO به‌طور بالقوه می‌تواند در کاتالیزورها، حسگرهای گاز، نیمه رساناها، وسایل پیزوالکتریک، نمایش نشر میدان و مواد عایق اشعه UV به‌کار رود [۴-۶]. تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری به کمک نانو ذرات ZnO می‌تواند خواص نوری و مکانیکی پلیمرها را به‌دلیل بر هم کنش قوی درونی بین پلیمر آلی و نانو ذرات معدنی، اندازه کوچک نانو ذرات، ناحیه سطحی بزرگ و اثر کوانتومی، بهبود بخشد [۵ و ۷]. از این رو این

## چکیده

در این کار، نانوکامپوزیت پلی متیل استایرن/ اکسید روی با استفاده از پلیمریزاسیون رادیکالی درجا سنتز گردید. نانو ذرات اکسید روی (ZnO) استفاده شده به روش رسوب‌گیری سنتز شد. ذرات به‌دست آمده با استفاده از روش پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی پوشی مورد شناسایی قرار گرفت. قطر اندازه ذرات برابر ۲۳ nm می‌باشد. سپس سطح نانوذرات به‌وسیله جفت‌کننده سیلانی اصلاح گردید، تا پخش شدگی خوب و امتزاج‌پذیری خوبی بین ذرات معدنی و ماتریکس پلیمری ایجاد گردد. سپس نانوذرات اصلاح شده با معرف سیلانی در منومر متیل استایرن پخش گردید و پلیمریزاسیون رادیکالی درجا در حضور آغازگر رادیکالی AIBN انجام گرفت. مواد حاصل به‌وسیله روش‌های XRD، SEM، TEM، FT-IR، UV-Vis و HNMR مورد شناسایی قرار گرفت. نقش نانو ذرات اکسید روی بر روی خواص حرارتی و دمایی شیشه‌ای پلی متیل استایرن با استفاده از تکنیک‌های TGA و DSC مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات اکسید روی، اصلاح سطحی، نانوکامپوزیت، پلی متیل استایرن، پلیمریزاسیون درجا

پلیمریزاسیون توده‌ای<sup>۲</sup> نانوکامپوزیت پلی متیل متاکریلات همراه با ZnO اصلاح شده را تهیه کردند. بررسی آنها نشان داد که نانوکامپوزیت حاصل مقاومت خوبی در برابر حرارت از خود نشان می‌دهد [۲۵]. نانوکامپوزیت پلی متیل استایرن/نانوذرات اکسید روی به روش پلیمریزاسیون درجا سنتز گردید. بررسی‌ها نشان می‌دهد که پلیمر حاصل دارای خاصیت نوری (جذب نور فرابنفش) می‌باشد و افزایش مقاومت در برابر حرارت را نشان می‌دهد.

### بخش تجربی

#### مواد استفاده شده

منومر متیل استایرن (Merck) با کلسیم هیدرید خشک شد و تحت خلاء تقطیر گردید. آغازگر رادیکالی AIBN (Fluka) قبل از استفاده، خالص‌سازی شد. اصلاح‌گر سیلانی (۳- متاکریل اوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان) (MPS) نیز از شرکت Merck خریداری شد. اتانول خالص (Merck) به عنوان حلال به کار گرفته شد.

#### دستگاه‌ها و روش‌ها

طیف FT-IR با استفاده از طیف سنج زیر قرمز تبدیل فوریه SHIMADZU مدل ۸۴۰۰S با تهیه قرص KBr ثبت شد. طیف‌های HNMR و CNMR با استفاده از طیف سنج مغناطیسی هسته 400 MHz Bruker در حلال CDCl<sub>3</sub> ثبت گردید.

خواص گرمایی نمونه‌ها به وسیله گرماسنج پویشی تفاضلی اندازه‌گیری شد. کالیبره کردن دستگاه با ایندیم و نقره صورت گرفت. از ظرف آلومینیومی خالی به عنوان مرجع و جو نیتروژن استفاده گردید. نمونه با وزن تقریبی ۰/۳ با سرعت ۱۰ °C/min در گستره دمایی ۲۵۰ - ۳۰ پوشش شدند. از روی دمانگاشت به دست آمده، دماهای ذوب و انتقال شیشه‌ای معین شد. دمای انتقال شیشه‌ای به عنوان نقطه میانه بین شروع و پایان تغییرات منحنی در جریان گرمایی در نظر گرفته شد. به منظور مطالعه ریز ساختار نانوکامپوزیت و برای تعیین نحوه پراکنش لایه‌های لاپونیت از آزمون پراش پرتو X استفاده شد. برای انجام آزمون، مولد پرتو X در ۴۰ kV و ۴۰ mA تنظیم

نانو کامپوزیت‌ها می‌توانند به‌طور وسیعی در پوشش‌ها، لاستیک‌ها، پلاستیک‌ها، بسته‌بندی‌ها (مهر و موم کننده‌ها)، الیاف‌ها و دیگر موارد به کار روند [۴]. برای همین مطالعات زیادی جهت بررسی رسوب دهی ZnO در محیط آبی، کنترل مورفولوژی، خواص فیزیکی و شیمیایی و اندازه کریستال‌های تشکیل شده انجام گرفته است [۸ و ۹]. با وجود این، استفاده از نانوذرات، به دلیل تمایل زیاد آنها به چسبندگی و تولید توده‌های تجمع یافته به دلیل چگالی سطحی بسیار زیاد، با محدودیت‌هایی مواجه است. بنابراین اتصال پلیمر به سطح نانوذرات، قابلیت پراکندگی و پخش‌شدگی آنها را در حلال‌های آلی بهبود می‌بخشد. همچنین این کار باعث افزایش سازگاری نانوذرات در ماتریکس پلیمری شده و این سازگاری قابلیت‌های بسیار زیادی به نانو کامپوزیت‌های پلیمری در صنایع مختلف می‌دهد [۱۰-۱۶]. جهت اتصال پلیمر به سطح نانوذرات از اصلاح (جفت) کننده‌های مختلف مانند جفت‌کننده سیلانی استفاده می‌شود. جفت‌کننده سیلانی دارای یک انتهای فعال جهت واکنش با گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح نانوذرات ZnO و یک انتهای دارای گروه وینیلی، جهت انجام پلیمریزاسیون رادیکالی می‌باشد [۱۷].

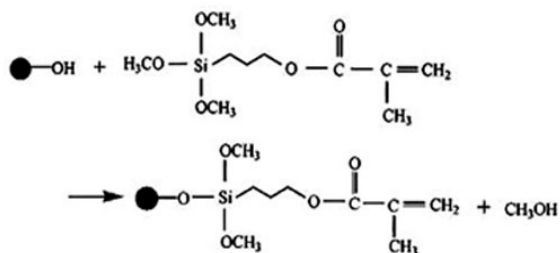
در کار حاضر از اصلاح‌کننده سیلانی ۳- متاکریل اوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان<sup>۱</sup> (MPS) جهت اصلاح سطح نانوذرات استفاده شد. پس از اصلاح سطح نانوذرات، پلیمرهای مختلفی شامل پلیمرهای پلی استایرن، پلی متیل متاکریلات (انواع آکریلات‌ها) [۱۸]، پلی آکریلونیتریل و پلیمرهای اپوکسی را می‌توان برای تهیه نانوکامپوزیت به کار برد. پلی استایرن از جمله پلیمرهای پرکاربرد در صنعت می‌باشد که در صنایع خودروسازی، صنایع الکترونیک و صنعت بسته‌بندی کاربرد دارد [۱ و ۲]. همچنین متیل استایرن جایگاه خاصی از نظر سنتزی در پلیمریزاسیون دارد و زمینه مناسبی را برای پلیمریزاسیون دیگر منومرها بر روی این پلیمر فراهم می‌آورد. روش‌های مختلفی برای سنتز نانوکامپوزیت مورد استفاده قرار گرفته که از آن جمله می‌توان به روش پلیمریزاسیون درجا [۱۷-۲۰]، اختلاط محلول [۵ و ۲۱] و اختلاط در حالت مذاب [۲۲-۲۴] اشاره کرد. دمیر و همکاران طی واکنش

1. 3-methacryloxypropyl trimethoxy silane

2. Bulk

گردید و نمونه‌ها در معرض پرتو X با طول موج ۰/۱۵۳۹ nm قرار گرفتند. پرتوهای بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده زاویه  $2\theta = 1-20^\circ$  جمع‌آوری و نمودارهای مربوط به شدت بازتابش آنها رسم شد. سرعت انجام آزمون  $1^\circ/\text{min}$  و اندازه گام‌ها  $0.05^\circ$  بود.

دستگاه مافوق صوت مدل ۳۲۰۰ HD با پروب ۱۳ TT ساخت کشور آلمان مورد استفاده قرار گرفت. برای بررسی نحوه پراکنش لایه‌های لاپونیت در ترپلیمر ساخته شده، دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری EM900-Zeiss ساخت آلمان واقع در دانشگاه تبریز به کار گرفته شده است. شناسایی مورفولوژی و ساختار نمونه در دانشگاه شیراز و به‌وسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips CM10 انجام گرفت.



شکل ۱- مکانیسم واکنش جفت‌کننده سیلانی با گروه هیدروکسیل بر روی ZnO (دایره سیاه رنگ)

روش نوبلور کردن آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل ماده سفید رنگ و کریستالی به فرم پودر با نقطه ذوب  $103^\circ\text{C}$  است که بر اثر ضربه منفجر می‌شود. تخلیص آن توسط نوبلور کردن در اتانول صورت می‌گیرد. برای این منظور ۵ g آغازگر AIBN در ۳۰ cc اتانول بازروانی گردید. سپس محلول در حالت گرم صاف شد. محلول زیر صافی در یک بشر در حمام آب یخ قرار داده شد. به تدریج بلورهای سوزنی شکل آغازگر شروع به رشد نمود که بلورها با قیف بوخنر صاف شده و در دمای اتاق، تحت شرایط خلا خشک و جمع‌آوری گردید.

سنز نانوذرات ZnO

نانوذرات ZnO به روش رسوب‌دهی طبق مطالعات مختلف سنتز شد [۶-۹]. بدین صورت که ابتدا محلول (۱) شامل ۰/۱ از ترکیب  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  در یک لیتر آب مقطر می‌باشد و تمامی ترکیبات مثل این مورد تهیه شده‌اند. پس محلول (۲) شامل ۰/۱۲ مول  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  حل شده در آب مقطر، تهیه شد. سپس محلول (۱) تحت هم‌زدن به محلول (۲) اضافه شد. رسوب سفید رنگ حاصل به‌وسیله سانتریفوژ با دور بالا جداسازی و چندین بار با آب و اتانول شسته شد. پس از خشک کردن، نانوذرات با پختن در دمای بالا به مدت ۳ ساعت تهیه گردیدند.

اصلاح سطح نانوذرات به‌وسیله جفت‌کننده سیلانی (MPS)

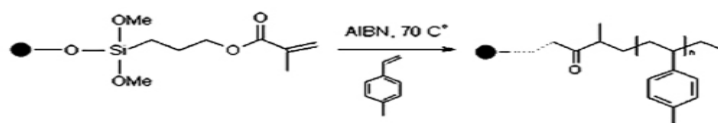
تهیه نانوکامپوزیت پلی متیل استایرن / نانوذرات اکسید روی از طریق پلیمریزاسیون رادیکالی درجا

مقدار معینی از نانوذرات اصلاح شده در ۴۰ cc تولوئن به‌وسیله اولتراسونیک پخش شد. سپس ۱۶۰ mg آغازگر رادیکالی AIBN به محلول اضافه شد و محلول تحت هم‌زدن قرار گرفت. پس از رسیدن دما به  $70^\circ\text{C}$ ، متیل استایرن به آرامی به آن اضافه شد و واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $75^\circ\text{C}$  تحت آرگون انجام گرفت. سپس محلول در متانول رسوب‌گیری شد و نانوکامپوزیت حاصل تحت خلا خشک گردید. واکنش پلیمریزاسیون از سطح نانوذرات روی اکسید در شکل ۲ آورده شده است.

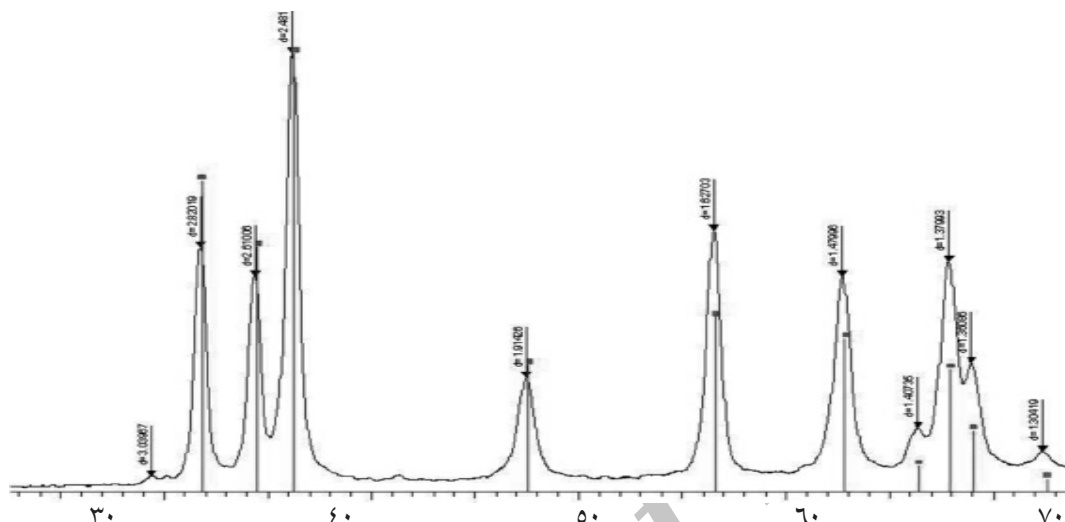
### نتایج و بحث

شناسایی نانوذرات ZnO با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) با طول موج  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  انجام گرفت و پیک‌ها با نمونه استاندارد با کد ۰۶۶۴-۵ مقایسه شدند. طبق شکل ۳، پیک‌ها کاملاً منطبق بر محل پیک‌های نمونه استاندارد (خطوط عمودی) می‌باشد. بنابراین نمونه دارای ساختار هگزگونالی (zincite) هستند. میانگین اندازه کریستال‌ها (D)، طبق رابطه (۱) Debye-Scherrer محاسبه شد [۴]. قطر میانگین محاسباتی طبق این رابطه در حدود ۲۳ nm به دست آمد.

$$D = K\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (1)$$



شکل ۲ - واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی از سطح نانوذرات اکسیدروی

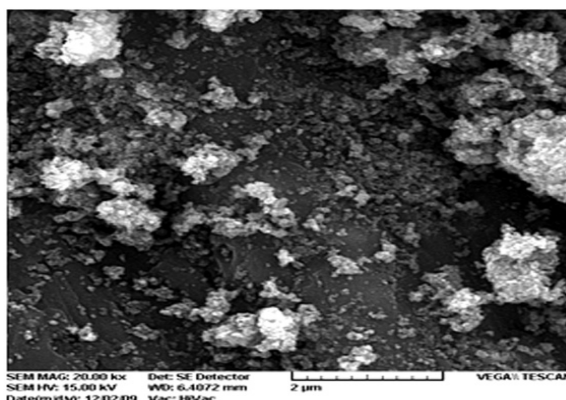


شکل ۳- طیف XRD نانوذرات ZnO به همراه نمونه استاندارد

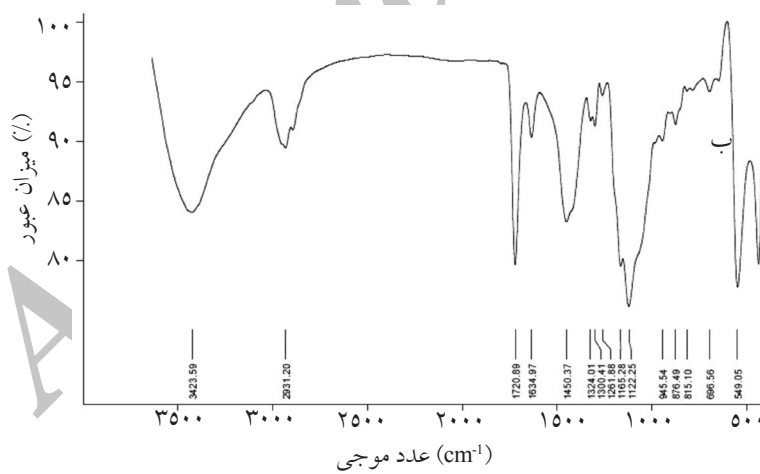
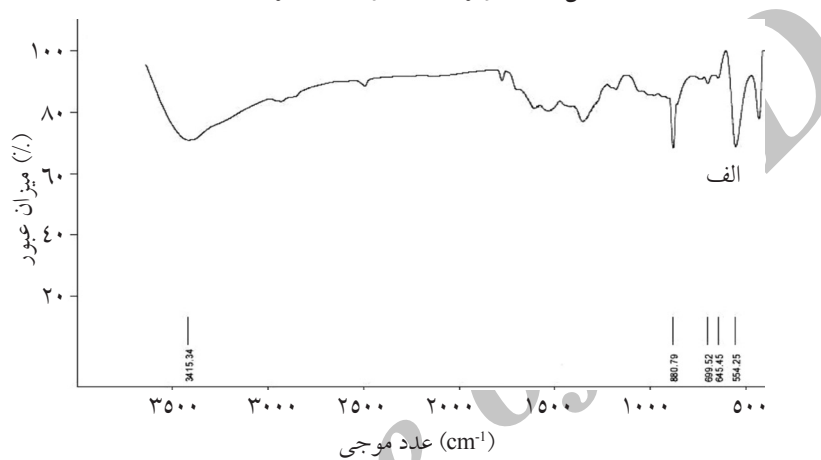
دقیقه تکان دادن رسوب می‌کند، در حالی که نانوذرات اصلاح شده (سمت چپ) در همین حلال میزان پراکندگی خوبی نشان می‌دهد. شکل ۷ نیز میزان پراکندگی ذرات در آب را نشان می‌دهد. مطابق شکل، نانوذرات خالص اکسیدروی پس از چند دقیقه تکان دادن به آرامی رسوب می‌کنند (سمت راست)، در حالی که نانوذرات اصلاح شده با جفت‌کننده سیلانی، خاصیت آب‌گریز پیدا کرده و تشکیل یک سوسپانسیون در سطح آب می‌دهد (سمت چپ). نانوکامپوزیت تهیه شده توسط طیف سنجی NMR، همچنین آنالیز گرما وزن سنجی (TGA) و کالریمتری تفاضلی پوششی (DSC) مورد بررسی قرار گرفت. شکل‌های ۸ و ۹ طیف‌های  $^1\text{H-NMR}$  را به ترتیب برای پلی متیل استایرن و نانوکامپوزیت آن با نانوذرات اکسید روی نشان می‌دهد. همان‌گونه که انتظار می‌رود، پیک‌های متیلنی مربوط به گروه جفت‌کننده سیلانی در سطح نانوذرات به دلیل پوشیدگی توسط گروه‌های متیلن پلیمر دیده نمی‌شود. تنها شدت پیک‌ها در گونه نانوکامپوزیت کاهش یافته که احتمالاً به دلیل حضور نانوذرات نیمه رسانای اکسیدروی در پلیمر می‌باشد. با توجه به مقدار وارد شدن نانوذرات اکسیدروی در ماتریکس پلیمر، میزان حلالیت نانوکامپوزیت نیز تغییر می‌یابد.

تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) نیز تاییدکننده اندازه ذرات محاسبه شده با استفاده از این رابطه است. البته به دلیل چگالی سطحی بالای نانوذرات و تمایل به تجمع [۶]، توده‌هایی نیز در تصویر دیده می‌شود (شکل ۴).

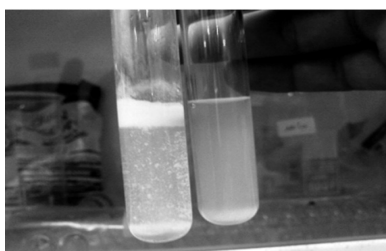
نانوذرات پس از اصلاح سطحی با طیف سنجی FT-IR مورد بررسی قرار گرفت که طیف‌های FT-IR نانوذرات اکسیدروی خالص و اصلاح شده با اصلاح‌کننده سیلانی در شکل ۵ رسم شده است. پیک تیز در ناحیه  $810\text{ cm}^{-1}$  در شکل (۵- الف) مربوط به ارتعاش کششی Zn-O-Zn می‌باشد که در اثر حرارت، دو نانوذره اکسیدروی با باز دست دادن یک مولکول آب به یکدیگر متصل شده‌اند. پیک‌های موجود در  $1165$ ،  $1720$ ،  $2931$ ،  $3423$ ،  $815\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به پیک‌های ارتعاش کششی OH در سطح ZnO، ارتعاش کششی  $-\text{CH}_2-$ ، ارتعاش کششی C=O، ارتعاش کششی SiOH- ارتعاش کششی متقارن Zn-O-Si و Si-O-Si می‌شد [۶ و ۷]. بنابراین نتایج نشان می‌دهد که اصلاح سطحی نانوذرات با موفقیت انجام گرفته است. همچنین حلالیت و میزان پراکندگی نانوذرات در دو حلال آب و اتانول مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۶ مربوط به میزان پراکندگی ذرات خالص و اصلاح شده در اتانول خالص می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود نانوذرات خالص (سمت راست) در اتانول پس از چند



شکل ۴- تصویر SEM نانوذرات سنتز شده



شکل ۵- طیف FT-IR نانوذرات ZnO (الف) خالص و (ب) اصلاح شده با MPS

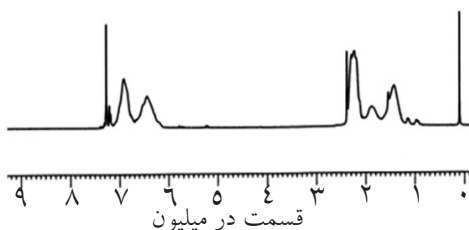


شکل ۷- نانوذرات خالص (راست) و اصلاح شده (چپ) در آب مقطر



شکل ۶- نانوذرات اکسیدروی خالص (راست) و اصلاح شده (چپ) در اتانول خالص

شکل ۸- طیف NMR پلی متیل استایرن



شکل ۹- طیف NMR نانو کامپوزیت پلی متیل استایرن / ZnO

شیشه‌ای پایین در حدود  $72^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. این مقدار حتی کمتر از پلی استایرن (با دمای تبدیل شیشه‌ای در حدود  $99^{\circ}\text{C}$ ) می‌باشد که این به دلیل حضور گروه‌های متیل در موقعیت پارای گروه فنیل، افزایش بی‌نظمی در زنجیر پلیمری و در نتیجه کاهش بلورینگی پلیمر و همچنین متاثر از شرایط پلیمریزاسیون (پلیمریزاسیون رادیکالی در حضور AIBN) می‌باشد. دمای تبدیل شیشه‌ای نانوکامپوزیت حاصل افزایش چشم‌گیری داشته و به حدود  $99/2^{\circ}\text{C}$  رسیده است. این تغییر نشان می‌دهد که با افزایش نظم زنجیرهای پلیمری در حضور نانوذرات ZnO، انرژی کریستالیزاسیون افزایش یافته و باعث بالا رفتن دمای تبدیل شیشه‌ای شده است [۱۷ و ۱۵]. نقطه ذوب نانوکامپوزیت حاصل و پلی متیل استایرن گزارش نشده است. برای پلیمرهایی با بلورینگی کم، تغییرات بسیار اندکی در خواص نقطه ذوب پلیمرها مشاهده می‌شود. در پلیمر و نانوکامپوزیت‌های پلیمری سنتز شده، خواص آمورف پلیمر بر خواص کریستالی پلیمرها غالب بوده و تغییرات نقطه ذوب مشخص ایجاد نمی‌گردد.

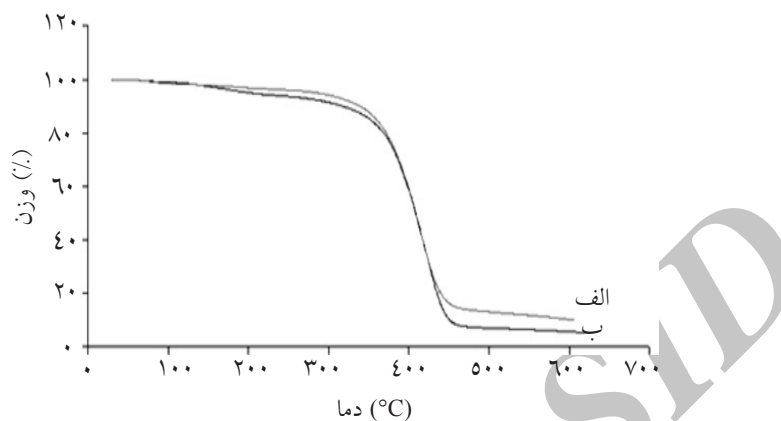
جهت بررسی میزان فعالیت نوری نانوذرات، نانوذرات حاوی پلیمر پیوند یافته با حل کردن پلیمر و سپس سانتیفریژ کردن با دور بالا از نانوکامپوزیت جدا شد و همراه با نانوذرات خالص (اصلاح نشده) و نانوذرات اصلاح شده با جفت کننده سیلانی مورد بررسی قرار گرفت. این کار با بررسی میزان جذب نور فرابنفش (UV) انجام شد.

با افزایش نانوذرات در ماتریکس پلیمر، علی‌رغم افزایش مقاومت حرارتی پلیمر، میزان حلالیت نانوکامپوزیت کاهش پیدا می‌کند. جهت بررسی خواص حرارتی نانوکامپوزیت، نمودارهای TGA نمونه با نمونه خالص مقایسه شد. همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود حضور نانوذرات اکسیدروی (۵٪ وزنی) در نانوکامپوزیت، باعث افزایش دمای آغازین تخریب پلیمر نسبت به گونه خالص (بدون نانوذرات اکسیدروی) گردیده است. بنابراین، وجود نانوذرات در پلیمر باعث افزایش در مقاومت حرارتی پلیمر شده است. همچنین طبق شکل، میزان کاهش وزن با افزایش دما در نانوکامپوزیت حاصل نسبت به گونه خالص سرعت کمتری دارد. بنابراین روش به کار رفته (پلیمریزاسیون درجا) باعث بهبود پخش پذیری و افزایش سازگاری نانوذرات اکسیدروی در بافت پلیمری گردیده و باعث افزایش مقاومت حرارتی پلیمریزه شده است [۵]. هر چه وارد شدن نانوذرات در ماتریکس پلیمر بیشتر باشد، افزایش قابلیت گرمایی نانوکامپوزیت محسوس‌تر خواهد بود.

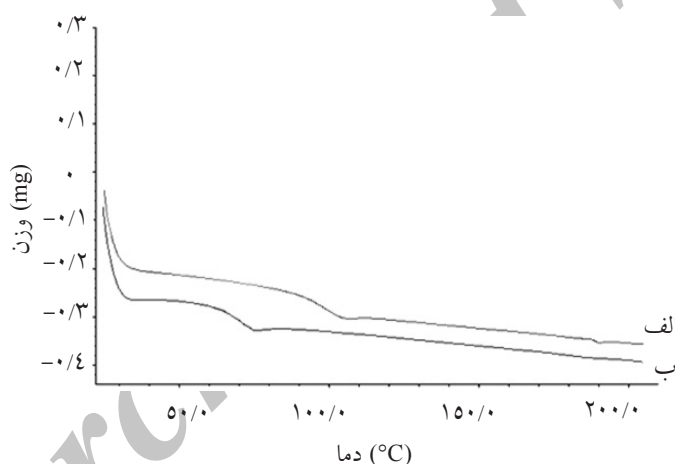
جهت بررسی تاثیر نانوذرات در میزان بلورینگی پلیمر هر دو گونه نانوکامپوزیت و پلیمر خالص توسط تکنیک DSC مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار پلیمر خالص طبق روش پلیمریزاسیون مورد استفاده برای تهیه نانوکامپوزیت، به عنوان نمونه شاهد سنتز گردید. همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، پلیمر خالص پلی متیل استایرن دارای دمای تبدیل

همان‌گونه که در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود، با افزایش میزان استخلاف بر سطح ذرات، میزان جذب نور UV نیز کاهش می‌یابد. علت این کاهش می‌تواند به دلیل تراکم گروه‌های پلیمری موجود در سطح نانوذرات باشد که با

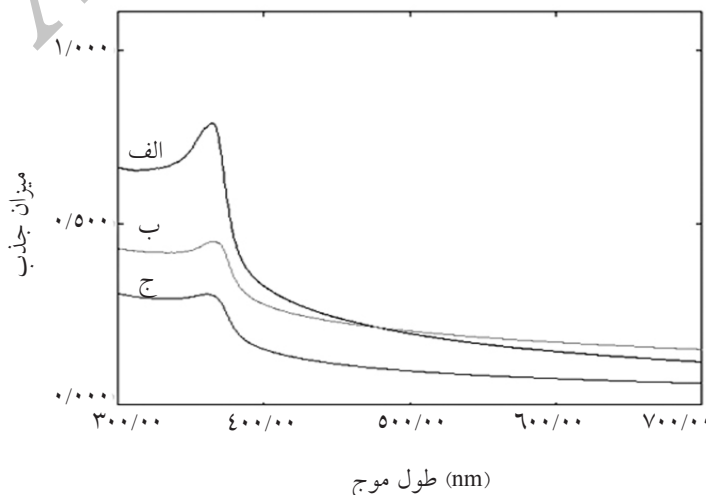
ممانعت از رسیدن نور به سطح ذرات، باعث کاهش میزان جذب نور فرابنفش می‌شود. این میزان تراکم در نانوذرات اصلاح شده با جفت کننده سیلانی، کمتر بوده و در نتیجه میزان جذب افزایش می‌یابد [۶ و ۹].



شکل ۱۰- نمودار ترموگراویمتری (TGA) برای الف) پلی متیل استایرن و ب) نانوکامپوزیت پلی متیل استایرن / ZnO



شکل ۱۱- نمودار کالریمتری پویایی تفاضلی برای الف) پلی متیل استایرن و ب) نانوکامپوزیت پلی متیل استایرن / ZnO (۰.۵٪ وزنی)



شکل ۱۲- طیف جذب UV برای سه گونه نانوذرات ZnO، الف) خالص، ب) اصلاح شده با جفت کننده سیلانی و ج) پیوند یافته به پلیمر

### نتیجه گیری

داد تا از تجمع آنها جلوگیری شود. به علاوه نشان داده شده است که نانوذرات پیوند یافته به ماکرومولکولها هنگامی که در بافت پلیمری پخش می شوند، یک سری ساختارهای ناهمسان در اثر خود تجمعی پیدا می کنند. نتایج تئوری و شبیه سازی نشان می دهد که این پدیده نمایانگر یک تعادل بین انرژی به دست آمده از نزدیکی هسته نانوذرات و آنتروپی حاصل از پیچش پلیمرهای پیوند یافته می باشد. همچنین نانوذرات اصلاح شده ساختارهای انعطاف پذیری را برای کارهای عملی مهم از جمله تهیه نانوکامپوزیت های پلیمری با خواص مکانیکی تقویت شده فراهم می آورد [۲۶].

### علائم و نشانه ها

PMSt: Polymethylstyrene

PSt: Poly Styrene

AIBN: 2, 2'-azobis Isobutyronitrile

XRD: X-Ray Diffraction

SEM: Scanning Electron Microscopy

TGA: Thermo-Gravimetric Analysis

با توجه به نتایج به دست آمده، نانوذرات ZnO با اندازه متوسط کریستال در حدود ۲۳ nm سنتز شد. اندازه نانوذرات سنتز شده توسط تکنیک XRD و تصویر SEM مورد تایید گرفت. اصلاح سطح نانوذرات در حلال اتانول انجام شد و با طیف سنجی FTIR مورد تایید قرار گرفت. اصلاح سطح نانوذرات باعث بهبود پخش شوندگی آنها و در نتیجه افزایش سازگاری در بافت پلیمر گردید. همچنین نانوذرات اکسیدروی به کار رفته در پلیمر باعث افزایش مقاومت حرارتی و ایجاد خاصیت جذب نور فرابنفش در پلیمر شد. چنین خواصی موجب گسترش استفاده از پلیمرها در صنعت بسته بندی و سایر صنایع وابسته خواهد شد. باید توجه داشت که در تهیه کامپوزیت های پلیمر / ZnO، جلوگیری از تجمع ذرات باید مورد توجه قرار گیرد. هرچه میزان تجمع ذرات بیشتر باشد، کیفیت کامپوزیت پایین آمده و در نتیجه خواص آن از جمله خواص حرارتی و مکانیکی آن کاهش خواهد یافت. بنابراین می توان با استفاده از اصلاح کننده ها به آنها خاصیت چربی دوستی (آب گریزی)

### مراجع

- [1]. Rong Y., Chen H. Zh., Wu G. and Wang M., "Preparation and characterization of titanium dioxide nanoparticle/polystyrene composites via radical polymerization", Mater. Chem. Phys., Vol. 91, pp. 370-374, 2005.
- [2]. Zan L., Tian L., Liu Zh., and Peng Zh., "A new polystyrene-TiO<sub>2</sub> nanocomposite film and its photocatalytic degradation", Appl. Cat. A: General., Vol. 264, pp. 237-242, 2004.
- [3]. Zhao H. and K.Y Li R., "A study on the photo-degradation of zinc oxide (ZnO) filled polypropylene nanocomposites", Polym., 47, pp. 3207-3217, 2006.
- [4]. Hong R. Y., Chen L. L., Li J. H., Li H. Z., Zheng Y. and Ding J., "Preparation and application of polystyrene-grafted ZnO nanoparticles", Polym. Adv. Technol., 18, pp. 901-909, 2007.
- [5]. Chae D. W. and Kim B. C., "Characterization on polystyrene/zinc oxide nanocomposites prepared from solution mixing", Polym. Adv. Technol., 16, pp. 846-850, 2005.
- [6]. Hong R. Y., Li J. H., Chen L. L., Liu D. Q., Li H. Z., Zheng Y. and Ding J., "Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles", Powder Technol., 13, pp. 426-432, 2009.
- [7]. Chen J. H, Cheng Ch. Y., Chiu W. Y., Lee Ch. F. and Liang N. Y., "Preparation and properties of polymer/zinc oxide nanocomposites using functionalized zinc oxide quantum dots", Eur. Polym. J., 44, pp. 3430-3438, 2008.
- [8]. Agrawal M., Pich A., Zafeiropoulos N. E., Gupta S., Pionteck J., Simon F. and Stamm M., "Polystyrene-ZnO composite particles with controlled morphology", Chem. Mater., 19, pp. 1845-1852, 2007.
- [9]. Li Y. Q., Fu Sh. Y. and Mai Y. W., "Preparation and characterization of transparent ZnO/epoxy nanocomposites with high-UV shielding efficiency", Polym., 47, pp. 2127-2132, 2006.



- [10]. Tang E., Cheng G. and Ma X., "Preparation of nano-ZnO/PMMA composite particles via grafting of the copolymer onto the surface of zinc oxide nanoparticles", Powder technol., 161, pp. 209-214, 2006.
- [11]. Abbasian M. and Mahi R., "Synthesize of polymer-silicate nanocomposites by In situ metal-catalyzed living radical polymerization", Polymer Composite, 33, pp. 933-939, 2012.
- [12]. Abbasian M. Esmaeily Shoja Bonab S. and Shahparian M., "Synthesis of PMMA-graft-MAH-graft-PP/organoclay nanocomposites via Metal Catalyzed Radical polymerization and solvent blending methods", Polymer-Plastics Technology and Engineering, 51: pp. 1589-1597, 2012.
- [13]. Abbasian M. Jaymand M. and Esmaeily Shoja S., Synthesis and characterization of terpolymer derived from styrene, methylstyrene and polyaniline and its organoclay nanocomposite, Journal of Applied Polymer Science, 125, E131-E140, 2012.
- [14]. Abbasian M., "Exfoliated Poly (styrene-co-methylstyrene) grafted- Polyaniline/LDH nanocomposite synthesized by solvent blending method", Journal of Applied Polymer Science, 122, pp. 2573-2582, 2011.
- [15]. Abbasian M., Mahi R., In-situ synthesis of polymer – silica nanocomposites by living radical polymerisation using TEMPO initiator, Journal of Experimental Nanoscience, (<http://dx.doi.org/10.1080/17458080.2012.714482>), 2013.
- [16]. Abbasian M., Jaymand M., Ghadami M. Z. and Fathi A., "Preparation of reactive and thermal stable hyper-branched graft copolymers/ clay nanocomposite via 'Living' free radical polymerization", International Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 6, pp. 168-179, 2010.
- [17]. Dzunuzovic E., Jeremic K. and Nedeljkovic J. M., "In situ radical polymerization of methyl methacrylate in a solution of surface modified TiO<sub>2</sub> and nanoparticles", Eur. Polym. J., 43, pp. 3719-3726, 2007.
- [18]. Liu P. and Wang T., "Poly(hydroethyl acrylate) grafted from ZnO nanoparticles via surface-initiated atom transfer radical polymerization", Current. App. Phys., 8, pp. 66-70, 2008.
- [19]. Sun et al., Polymer nanocomposites including dispersed nanoparticles and inorganic nanoplatelets, US Patent., Pub. No.: US 2009/0029167 A1., Pub. Date: Jan. 29, 2009.
- [20]. Miyatake et al., Zinc oxide polymer nanocomposite and methods of producing Zinc oxide polymer nanocomposite, US Patent., Pub. No.: US 2007/0004840 A1., Pub. Date: Jan. 4, 2007.
- [21]. Lifu Sh. C., Xiao H. N. and Li Y. P., "Thermal analysis and degradation mechanism of polyacrylate/ZnO nanocomposites", Polym. Degrad. Stab., 87, pp. 103-110, 2005.
- [22]. Xu L. and Yang M., "In situ compatibilization of polypropylene and polystyrene-grafted nano-sized TiO<sub>2</sub> in the presence of Friedel-Crafts catalyst", Mater. Lett., 62, pp. 2607-2610, 2008.
- [23]. Ma Ch. Ch. M, Chen Y. J. and Kuan H. Ch., "Polystyrene nanocomposite materials: preparation", Morphology, and Mechanical, Electrical, and Thermal Properties, Journal of Appl. Polym. Sci., 98, pp. 2266-2273 2005.
- [24]. Wacharwichanant S. and Photphongsai A., "The study of morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene/Zinc oxide composites", J. Sol. Mech. Mater. Eng., 1, pp. 1231-1237, 2007.
- [25]. Demir M. M., Memesa M., Castignolles P. and Wegner G., "PMMA/Zinc oxide nanocomposites prepared by in-situ bulk polymerization", Macromol. Rapid Commun., 27, pp. 763-770, 2006.
- [26]. Kumar et al., Anisotropic self-assembly of spherical polymer-grafted nanoparticles, Nature Mater., 8, 354-359, 2009.