

## Dispersion of Zinc Oxide Nanoparticles in Polystyrene Matrix: Comparison of Rheological and Electrical Properties

Atefeh Golbang, Mohammad Hoessein Navid Famili\*, and Mozaffar Mokhtari Motameni Shirvan

Polymer Engineering Group, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box: 14115-111, Tehran, Iran

Received: 27 April 2017, accepted: 28 February 2018

### ABSTRACT

**H**ypothesis: The dispersion state of nanoparticles cannot be evaluated accurately by rheological and mechanical testes because their agglomerates break down under applied stress leading to changes in their microstructure. Additionally, the contribution of interparticle interactions to macroscopic properties such as rheological and mechanical properties is still unclear. This is mainly due to the combined effects of interparticle interactions and the particle-polymer interactions. Microscopic measurements which can only provide information on a very small section of a sample are not reliable for this purpose. However, electrical tests as nondestructive methods can be used to assess the microstructure and cluster formation in nanocomposite structures. In addition, it is possible to detect separately the effect of filler-filler interactions using dielectric properties and with a proper choice of materials.

**Methods:** In this study, ZnO/polystyrene (PS) nanocomposites were prepared through conventional mixing, dispersive mixing and surface particle treatment to control the particle dispersion states. The dispersion state of nanoparticles has been analyzed using their optical, electrical and rheological properties.

**Findings:** The results showed that storage modulus increased with increasing filler dispersion, which could be attributed to the increase in interfacial layer and the higher modulus of nanocomposite relative to that of the bulk polymer matrix. The SEM images showed that the dispersive mixing and surface treatment of ZnO nanoparticles with oleic acid improved the dispersion of ZnO particles inside the PS matrix. On the other hand, increase in dispersion decreases the electrical conductivity and dielectric constant due to greater interparticle distance and reduction of dipole-dipole interactions, respectively. Hence, it is possible to detect the particle dispersion state by rheological and electrical properties.

#### Keywords:

nanocomposite,  
dispersion,  
electrical properties,  
rheological properties,  
ZnO/PS

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [nfamili@modares.ac.ir](mailto:nfamili@modares.ac.ir)

#### Please cite this article using:

Golbang A., Navid Famili M.H., and Mokhtari Motameni Shirvan M., Dispersion of Zinc Oxide Nanoparticles in Polystyrene Matrix: Comparison of Rheological and Electrical Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 99-109, 2018.

# پراکنش نانوذرات روی اکسید در ماتریس پلی استیرن: مقایسه خواص رئولوژی و الکتریکی

عاطفه گلبنگ، محمد حسین نوید فامیلی\*، مظفر مختاری موتمنی شیروان

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی: ۱۱۱-۱۴۱۱۵

دریافت: ۱۳۹۶/۲/۷، پذیرش: ۱۳۹۶/۱۲/۹

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،  
سال سی و یکم، شماره ۲،  
صفحه ۱۰۹-۱۳۹۷،  
ISSN: 1016-3255  
Online ISSN: 2008-0883  
DOI: 10.22063/JIPST.2018.1565

## چکیده

ارزیابی پراکنش نانوذرات در نانوکامپوزیت‌ها مسئله چالش‌برانگیزی است. ارزیابی پراکنش نانوذرات، تنها به کمک خواص رئولوژی و مکانیکی امکان‌پذیر نیست. زیرا، تنش اعمال شده موجب گسسته شدن کلوخه‌ها و تغییر در ریزساختار می‌شود. روش‌های میکروسکوپی نیز فقط قابلیت ارزیابی بخش بسیار کوچکی از نمونه را دارند. بنابراین، تعمیم نتایج آن به کل نمونه معقول نیست. اما، از آنجا که خواص الکتریکی از نوع غیرتخریبی است، امکان بررسی دقیق‌تر ریزساختار و نحوه تجمع ذرات از این راه وجود دارد. از این‌رو در پژوهش حاضر، ریزساختارهای مختلفی از نانوکامپوزیت‌های پلی استیرن-روی اکسید با تغییر در شرایط اختلاط و برهم‌کنش بین اجزا ایجاد شده و سپس مقدار پراکنش یا درجه تجمع نانوذرات با اندازه‌گیری خواص رئولوژی و الکتریکی بررسی شده است. نتایج نشان داد، به‌طور کلی افزودن ذرات روی اکسید به ماتریس پلیمری باعث افزایش مدول ذخیره، رسانایی الکتریکی و ضریب دی‌الکتریک می‌شود. بهبود حالت پراکنش نانوذرات در کسر حجمی ثابت از ذرات روی اکسید موجب افزایش مدول ذخیره شد که می‌توان آن را به افزایش کسر حجمی لایه میانی در اثر افزایش برهم‌کنش ذره-پلیمر مرتبط دانست. از طرفی، بهبود حالت پراکنش در کسر حجمی ثابت از نانوذرات روی اکسید موجب کاهش رسانندگی الکتریکی و ضریب دی‌الکتریک شد که دلیل آن به ترتیب کاهش تماس و برهم‌کنش بین ذرات است. طبق نتایج حاصل از بررسی خواص الکتریکی و رئولوژی و نیز تصاویر میکروسکوپی الکترونی پویشی، مشخص شد، اعمال اختلاط پراکنشی و اصلاح سطحی ذرات موجب بهبود بیشتر پراکنش ذرات می‌شود. بنابراین، امکان ارزیابی دقیق‌تر پراکنش نانوذرات با بررسی خواص رئولوژی و الکتریکی نانوکامپوزیت‌ها وجود دارد.

## واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت،  
پراکنش،  
خواص الکتریکی،  
خواص رئولوژی،  
ZnO/PS

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

[nfamili@modares.ac.ir](mailto:nfamili@modares.ac.ir)

## مقدمه

خواص نانوکامپوزیت‌ها نه تنها به خواص و درصد اجزای تشکیل دهنده وابسته است، بلکه به چگونگی توزیع و پراکنش ذرات نیز بستگی دارد. در اکثر موارد، وضعیت پراکنش ذرات ایده آل نیست و احتمال تجمع ذرات به‌ویژه در کسر حجمی زیاد از ذرات زیاد است [۱،۲]. کلوخه‌های تشکیل شده در نانوکامپوزیت‌های مختلف ساختار و ابعاد متفاوتی دارند که روی خواص ظاهری آن‌ها اثرگذار است. بنابراین، ارزیابی پراکنش و چگونگی تجمع ذرات برای درک بهتر رابطه بین ریزساختار و خواص ماکروسکوپی حائز اهمیت است [۳-۵].

عواملی همچون برهم‌کنش ذره-ذره و ذره-پلیمر و شرایط اختلاط تعیین‌کننده ساختار نهایی کلوخه‌ها هستند. به‌طور کلی، هنگامی که برهم‌کنش ذره-ذره بسیار بیشتر از برهم‌کنش ذره-پلیمر باشد، احتمال تشکیل کلوخه‌های بزرگ‌تر با فشردگی زیاد از ذرات بیشتر است [۶،۷]. اما، هنگامی که برهم‌کنش ذره-ذره بسیار کمتر از برهم‌کنش ذره-پلیمر باشد، پراکنش ذرات افزایش می‌یابد و احتمال تشکیل کلوخه‌های کوچک‌تر با فشردگی کمتر ذرات بیشتر است. در پژوهش‌های اخیر نشان داده شد، پیوندزدن قطعه‌های پلیمری به سطح نانوذرات می‌تواند باعث افزایش پراکنش نانوذرات شود. به‌طور کلی، تراکم و طول زنجیرهای پلیمری بر سطح نانوذرات عوامل مهمی برای کنترل نسبت برهم‌کنش ذره-ذره و ذره-پلیمر هستند که موجب تشکیل کلوخه‌ها با ابعاد و فشردگی متفاوت می‌شوند. طبق مشاهدات، کاهش تراکم و افزایش طول زنجیرهای پلیمری پیوندخورده به سطح نانوذرات موجب شکل‌گیری کلوخه‌هایی با فشردگی کم می‌شود [۸،۹]. خواص ماکروسکوپی کامپوزیت‌ها مانند خواص رئولوژی، الکتریکی و دی‌الکتریک بازتابی از ساختار درونی یا ریزساختار هستند. خواص رئولوژی و مکانیکی از تحرک مولکولی در پاسخ به میدان تنش اعمال شده اما خواص الکتریکی و دی‌الکتریک از تحرک و آرایش‌یافتگی بارهای موجود در پاسخ به میدان الکتریکی پدیدار می‌شوند. خواص رئولوژی و مکانیکی تصویر دقیقی از وجود و ساختار کلوخه‌ها نمی‌دهند. زیرا، تنش اعمال شده حین آزمون موجب تخریب ریزساختار و از هم‌گسستگی کلوخه‌ها می‌شوند. از طرفی، اثر برهم‌کنش بین ذرات بر خواص ماکروسکوپی واضح نیست. زیرا تغییر خواص ماکروسکوپی به‌ویژه خواص رئولوژی و مکانیکی متأثر از ترکیب برهم‌کنش ذره-ذره و ذره-پلیمر است [۱۰-۱۲].

به‌طور کلی، خواص دی‌الکتریک با افزایش کسر حجمی پرکننده مؤثر در تمام محدوده بسامدی افزایش می‌یابد که ریشه در قطبش‌پذیری الکتریکی کامپوزیت دارد. کسر حجمی پرکننده از مهم‌ترین (یا حتی اصلی‌ترین) عامل در طراحی و ساخت

کامپوزیت‌هاست [۱۳]. هنگامی که ذرات دی‌الکتریک در ماتریس پلیمری خنثی (با ضریب دی‌الکتریک کم) پراکنده می‌شوند، در اثر وجود زنجیرهای پلیمری، فاصله‌ای بین ذرات ایجاد می‌شود که باعث شکسته‌شدن شار الکتریکی و ایجاد میدان‌های موضعی قطبش‌زدا (depolarizing field) در مجاورت میدان می‌شود. ایجاد میدان‌های قطبش‌زدا در ماده کامپوزیتی به شکل‌شناسی ذرات دی‌الکتریکی و ریزساختار مواد کامپوزیتی مربوط است. بنابراین، مقدار ضریب دی‌الکتریک کامپوزت‌های پلیمری متشکل از ذرات دی‌الکتریک کمتر از مقدار ضریب دی‌الکتریک ذاتی این ذرات است. در واقع، ممانعت از برهم‌کنش بین ذره‌ای، مهم‌ترین دلیل برای کاهش تراوایی دی‌الکتریکی کامپوزیت‌ها در مقایسه با توده مواد دی‌الکتریک است [۱۴،۱۵]. با افزایش غلظت اجزای دی‌الکتریک به بیش از مقدار بحرانی برای تشکیل شبکه پرکننده، برهم‌کنش بین ذرات به تشکیل کلوخه منجر می‌شود و شبکه دی‌الکتریک به هم پیوسته‌ای را می‌سازد. به‌طور کلی دست‌یابی به فواصل بین ذره‌ای کوچک‌تر موجب برهم‌کنش بیشتر میان ذرات شده و در نهایت موجب افزایش قطبش و بنابراین افزایش تراوایی دی‌الکتریکی می‌شود. در پژوهشی که روی اثر پراکنش نانوذرات آلومینا بر خواص دی‌الکتریک نانوکامپوزیت آلومینا-اپوکسی انجام شد، نشان داده شد، تشکیل کلوخه موجب افزایش قطبش و تراوایی دی‌الکتریکی به دلیل افزایش برهم‌کنش بین ذرات می‌شود [۱۶-۱۹].

افزودن ذرات با رسانندگی الکتریکی زیاد به ماتریس پلیمری با رسانندگی الکتریکی کم موجب افزایش رسانندگی الکتریکی سامانه می‌شود. با افزایش کسر حجمی ذرات رسانا، فاصله بین آن‌ها کاسته شده و امکان انتقال الکترون‌ها از ذره‌ای به ذره دیگر میسر می‌شود. سازوکارهای متعددی برای انتقال الکترون‌ها معرفی شده است [۲۰]. هنگامی که ذرات با یکدیگر در تماس مستقیم نباشند، مؤثرترین سازوکار برای انتقال الکترون‌ها از ذره‌ای به ذره دیگر جهش (hopping) و تونل‌زنی (tunneling) است. اما، با افزایش تعداد ذرات و امکان تماس مستقیم بین آن‌ها، انتقال الکترون به‌طور مستقیم بین ذرات در تماس با یکدیگر صورت می‌گیرد. به‌عنوان مثال اصلاح سطحی نانوذرات روی اکسید با اولئیک اسید و نوعی سیلان موجب افزایش پراکنش ذرات در ماتریس و در نتیجه کاهش احتمال تماس میان ذرات موجب کاهش رسانندگی الکتریکی می‌شود [۲۱،۲۲].

علم رئولوژی از پرکاربردترین ابزار در زمینه شناسایی ریزساختار است. اما، نسبت به تعیین سازوکار تجمع و ساختار شبکه ذرات دقت مناسبی ندارد. از طرفی، تنش اعمال شده و دمای زیاد اندازه‌گیری خواص رئولوژی می‌تواند موجب تغییر ریزساختار از راه گسسته‌شدن

تولید شرکت پتروشیمی تبریز استفاده شد. نانوذرات روی اکسید با شکل‌شناسی کروی و ابعاد متوسط  $50 \text{ nm}$  از شرکت Nutrino تهیه شد. به منظور تهیه نمونه‌های نانوکامپوزیتی از حلال تولوئن با خلوص  $99/6\%$  و ضدحلال اتانول با خلوص  $96\%$  از شرکت قطران شیمی استفاده شد. برای اصلاح سطحی بخشی از نانوذرات از اولئیک اسید استفاده شد که این ماده ساخت شرکت Merck است.

#### دستگاه‌ها

در ساخت نمونه‌ها از مخلوط‌کن با پرسرعت ULPS-2000 ساخت ایران و نیز دستگاه فراصوت با توان خارجی  $2 \text{ kW}$  ساخت دانشگاه تربیت مدرس استفاده شد. ریزساختار و نحوه پراکنش نانوذرات روی اکسید در ماتریس پلیمری به وسیله تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل XL30 ساخت شرکت Phillips هلند ارزیابی شد. برای تصویربرداری از سطح شکست، نمونه‌ها درون نیتروژن مایع قرار گرفتند و سپس شکسته شدند. همچنین برای برقراری اتصال الکترونی، سطح شکست نمونه‌ها با لایه نازکی از طلا پوشانده شد. از طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه مدل PerkinElmer-Frontier ساخت آمریکا برای ارزیابی اصلاح سطحی مقدار بسیار اندکی (کمتر از  $1 \text{ g}$ ) از ذرات روی اکسید اصلاح‌شده با اولئیک اسید (به حالت پودر) استفاده شد.

اندازه‌گیری خواص گرانبه‌کشناسی قرص‌هایی با قطر  $25 \text{ mm}$  و ضخامت  $2 \text{ mm}$  با رئومتر مدل Physica Paar USD200 ساخت آلمان انجام شد. برای اندازه‌گیری مدول برشی، نمونه‌ها در دمای  $200^\circ\text{C}$  و بسامد  $1/0.01 \text{ s}$  تا  $1/500 \text{ s}$  قرار گرفتند. این آزمون برای هر نمونه سه مرتبه تکرار شده و در نهایت مقدار میانگین گزارش شده است. خواص الکتریکی نمونه‌های مکعبی شکل با ابعاد  $2 \times 5 \times 20 \text{ mm}$  با دستگاه LCR meter from GW Instek ساخت تایوان ارزیابی شد. دستگاه قابلیت اندازه‌گیری پارامترهای رسانندگی الکتریکی برحسب زمینس (S)، ظرفیت خازن برحسب فاراد (F) و D ضریب اتلاف (بی‌بعد) را در محدوده بسامد  $100 \text{ Hz}$  تا  $106 \text{ Hz}$  دارد. بدین منظور، نمونه‌ها به صورت خازن و در مدار موازی قرار گرفته‌اند. این آزمون برای هر نمونه سه مرتبه تکرار و در نهایت مقدار میانگین گزارش شد.

#### روش‌ها

##### تهیه نمونه‌های نانوکامپوزیتی

سه نوع نمونه با نام‌های D-T-ZnO/PS و D-ZnO/PS، ND-ZnO/PS با پراکنش متفاوت ذرات با استفاده از روش ضدحلال ساخته شد.

کلوخه‌ها و تخریب شبکه ذرات شود. بنابراین، به ابزار تکمیل‌کننده دیگری برای بررسی دقیق‌تر این پدیده و سازوکار آن نیاز است.

روش‌های میکروسکوپی مانند میکروسکوپ الکترونی پویشی نیز تنها بخش بسیار کوچکی از نمونه را ارزیابی می‌کند و بنابراین تعمیم نتایج آن به کل نمونه منطقی نیست [۱۲]. آزمون‌هایی مانند تعیین خواص الکتریکی و دی‌الکتریک غیرتخریبی هستند و تغییری در ریزساختار ایجاد نمی‌کنند. بنابراین، استفاده از این آزمون‌ها می‌تواند به ارزیابی دقیق‌تر ریزساختار کمک کند [۱۳].

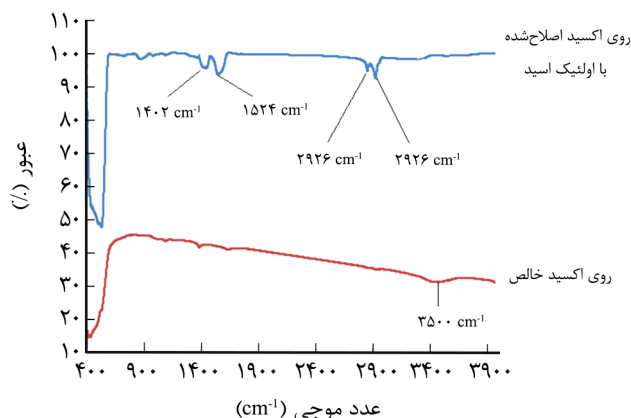
با توجه به مطالب بیان شده چنین انتظار می‌رود، در غلظت یکسان از نانوذرات تغییر در پراکنش ذرات موجب تغییر مقدار برهم‌کنش بین ذرات شود که بازتاب آن در خواص رئولوژی، الکتریکی و دی‌الکتریک نمایان می‌شود. بنابراین، امکان بررسی ریزساختار نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از این خواص فراهم می‌شود. از آنجا که آزمون الکتریکی غیرتخریبی است، خواص الکتریکی مانند رسانندگی الکتریکی و ضریب دی‌الکتریک اطلاعات دقیق‌تری از ریزساختار می‌دهد.

با توجه به اینکه اندازه‌گیری خواص الکتریکی به‌عنوان روش مؤثری برای تشخیص پیچیدگی‌های ریزساختار درباره وضعیت پراکنش یا تجمع ذرات معرفی شده است، در این پژوهش، از خواص الکتریکی و رئولوژی و مقایسه داده‌های مربوط به‌عنوان روش نوینی برای پیش‌بینی رفتار تجمعی ذرات در ماتریس پلیمری استفاده می‌شود. بدین شکل امکان ارزیابی نحوه تجمع ذرات و دستیابی به معیار مناسبی از اثر برهم‌کنش ذره-ذره و ذره-پلیمر در سامانه پلیمری فراهم می‌شود. هدف اصلی این مطالعه، استفاده از خواص الکتریکی (رسانندگی الکتریکی و ضریب دی‌الکتریک) در کنار خواص رئولوژی برای بررسی پراکنش نانوذرات در ماتریس پلیمری است. طبق پژوهش‌های انجام شده، افزودن ذرات روی اکسید به ماتریس پلیمر غیرقطبی و نارسا مانند پلی‌استیرن موجب بروز خواص الکتریکی و دی‌الکتریک قابل اندازه‌گیری می‌شود. بنابراین، ترکیب نانوذرات روی اکسید و پلی‌استیرن گزینه مناسبی برای ردیابی وضعیت پراکنش با اندازه‌گیری خواص الکتریکی، دی‌الکتریک و رئولوژی است که در این مطالعه نیز به‌کار رفته است. برخی از موارد کاربرد کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌های روی اکسید شامل ساخت خازن‌ها و تجهیزات دی‌الکتریک است [۱۹،۲۰].

#### تجربی

##### مواد

در این پژوهش، از پلی‌استیرن با مصرف عمومی نوع GPPS 1540



شکل ۱- طیف FTIR نانوذرات روی اکسید با و بدون عامل اولئیک اسید.

حلال از روش مرکزگریزی استفاده شد و در ادامه ذرات جدا شده به مدت ۲۴ h در دمای ۸۰°C درون گرم‌خانه خشک شدند [۲۱].

## نتایج و بحث

### طیف‌سنجی FTIR برای بررسی اصلاح سطحی نانوذرات

طیف FTIR ذرات روی اکسید اصلاح شده با اولئیک اسید در مقایسه با طیف روی اکسید اصلاح نشده (شکل ۱) نشان می‌دهد، ارتعاش کششی پیوند C-H در  $2926\text{ cm}^{-1}$ – $2850\text{ cm}^{-1}$  و نیز ارتعاش‌های متقارن و نامتقارن کربوکسیلاتی در  $1402\text{ cm}^{-1}$  و  $1524\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. همچنین، پیک پهن  $3500\text{ cm}^{-1}$  برای روی اکسید خالص که نشان‌دهنده وجود گروه‌های OH بوده، در اتصال با عامل اولئیک اسید از بین رفته که نشان می‌دهد، اتصال بین روی اکسید و اولئیک اسید رخ داده است. این مشاهدات حاکی از آن است که مولکول‌های اولئیک اسید در اطراف نانوذرات اصلاح شده وجود دارند [۲۱].

### ریزساختار نانوکامپوزیت‌ها

خواص کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌ها به شدت تحت تأثیر مقدار پراکنش نانوذرات در ماتریس پلیمری است. شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی برای نمونه‌های ND-ZnO/PS، D-ZnO/PS و D-T-ZnO/PS را با بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانوکامپوزیت ND-ZnO/PS به دلیل عدم اختلاط پراکنشی در مقایسه با دو نمونه دیگر، دارای کلوخه‌های بیشتر با ابعاد بزرگ‌تر است و نمونه D-T-ZnO/PS بهترین پراکنش را

از کسرهای حجمی مختلف نانوذرات روی اکسید (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰٪) در هر یک از انواع نمونه‌ها استفاده شد. برای تهیه نمونه‌های ND-ZnO/PS و D-ZnO/PS نانوذرات خالص ZnO و در نمونه D-T-ZnO/PS ذرات اصلاح شده ZnO با اولئیک اسید به کار گرفته شد. ابتدا، برای ساخت هر نمونه درصد وزنی مشخصی از نانوذرات و پلی استیرن به‌طور جداگانه به حلال تولوئن اضافه و با همزن مغناطیسی مخلوط شد. تفاوت اصلی تهیه نمونه‌ها در پراکنش متفاوت ذرات در مرحله دوم یعنی اختلاط نانوذرات و پلی استیرن بود. برای اختلاط نانوذرات و پلی استیرن در نمونه ND-ZnO/PS فقط از اختلاط توزیعی به‌وسیله همزن مغناطیسی استفاده شد. اما در دو نمونه D-ZnO/PS و D-T-ZnO/PS افزون بر اختلاط توزیعی، اختلاط پراکنشی نیز به کار رفت. یعنی محلول حین هم‌خوردن با همزن مغناطیسی، به مدت ۱۰ min در معرض فراصوت‌دهی قرار گرفت. سپس، محلول نهایی در مخلوط‌کن پرسرعت به همراه فراصوت‌دهی به مدت ۲۰ min قرار گرفت. پس از اتمام اختلاط (برای هر نمونه) بدون اتلاف وقت، محلول یکنواخت به دست آمده قطره‌قطره به بشری اضافه شد که دارای ۲ برابر حجم محلول نهایی اتانول بود. با ایجاد این شرایط، بخش زیادی از حلال وارد اتانول می‌شود. برای اطمینان از خارج شدن حلال، نانوکامپوزیت به مدت ۲۴ h درون خشک‌کن با دمای ۱۰۰°C قرار داده شد. سپس، نانوکامپوزیت‌ها با آسیاب خرد و دوباره به مدت ۲۴ h در دمای ۱۰۰°C درون خشک‌کن قرار گرفتند. نمونه‌های پلیمری و نانوکامپوزیتی با روش قالب‌گیری گرم با پرس گرم تهیه شدند. مشخصات هر یک از نمونه‌ها در جدول ۱ آمده است. برای اصلاح نانوذرات با اولئیک اسید ابتدا به ازای هر گرم روی اکسید، ۱/۵ mL اولئیک اسید به حلال زایلن اضافه شد. سپس، روی اکسید به این محلول اضافه شد. محلول در دمای ۵۰°C با همزن مغناطیسی به مدت ۱ h همزده شد تا واکنش شیمیایی انجام شود و مولکول‌های اولئیک اسید با گروه‌های OH روی سطح ذرات روی اکسید جایگزین شود. سپس، برای جداسازی ذرات اصلاح شده از

جدول ۱- مشخصات هر یک از نمونه‌های نانوکامپوزیتی.

کد نمونه	نوع نانوذرات روی اکسید	نوع اختلاط
ND-ZnO/PS	اصلاح نشده	توزیعی
D-ZnO/PS	اصلاح نشده	توزیعی و پراکنشی
D-T-ZnO/PS	اصلاح شده	توزیعی و پراکنشی

کسر حجمی نانوذرات در تمام نمونه‌ها ۱/۰، ۲/۰، ۳/۰ و ۴/۰ بود.

در بین این سه نمونه دارد. دلیل آن می تواند اصلاح سطحی نانوذرات با اولئیک اسید و در نتیجه افزایش سازگاری و برهم کنش ذره-پلیمر باشد.

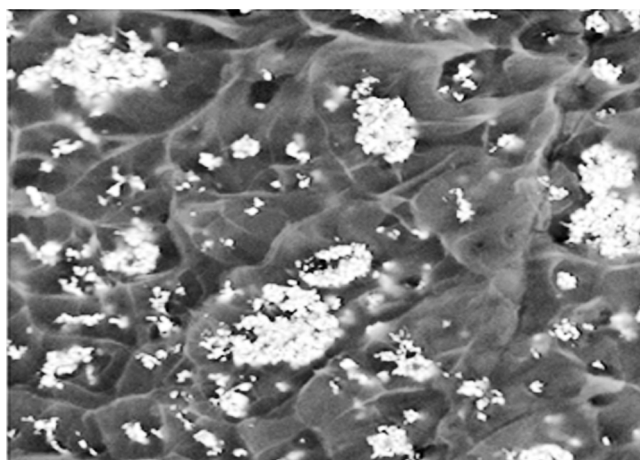
### بررسی خواص رئولوژی

آزمون رئومتری برای بررسی اثر غلظت ذرات پرکننده بر معیارهای گرانشی شبکه پرکننده انجام شد. رفتارهای گرانشی به عنوان مهم ترین ویژگی های مواد پلیمری به شدت به ساختار درونی ماده، برهم کنش های موجود و پراکنش نانوذرات وابسته است. در شکل ۳ اثر غلظت پرکننده بر مدول ذخیره با بسامد متغیر برای نمونه های نانوکامپوزیتی D-T-ZnO/PS و D-ZnO/PS، ND-ZnO/PS نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، به طور کلی با افزایش مقدار پرکننده، مدول ذخیره برای هر سه نمونه افزایش می یابد تا جایی که با گذر از کسر حجمی ۰/۳ (۳۰٪)، افزایش شایان توجه مدول ذخیره مشاهده می شود. اما، در هر کسر حجمی نمونه D-T-ZnO/PS و ND-ZnO/PS به ترتیب دارای بیشترین و کمترین مدول ذخیره هستند.

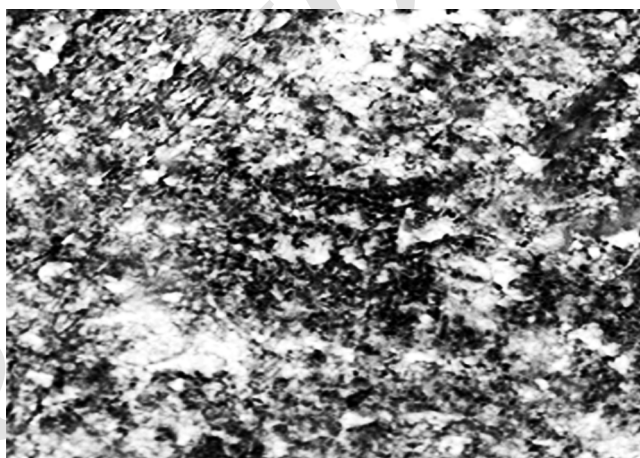
با توجه به شرایط نمونه سازی و مقایسه تصاویر میکروسکوپی الکترونی پوششی نمونه ها (شکل ۱) با نتایج حاصل از تغییرات مدول ذخیره (شکل ۳)، چنین نتیجه می شود که بهبود پراکنش نانوذرات موجب افزایش سفتی نانوکامپوزیت شده است. این افزایش می تواند به دلیل افزایش برهم کنش بین ذره-پلیمر و در پی آن ازدیاد کسر حجمی لایه میانی و زنجیرهای محبوس بین نانوذرات با سفتی بیش از سفتی ماتریس پلیمر باشد [۲،۷۸].

### خواص دی الکتریک

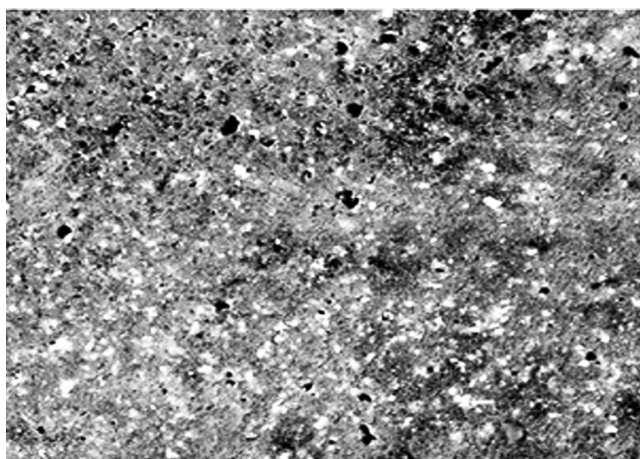
ضریب دی الکتریک مؤثر نانوکامپوزیت های D-ZnO/PS، ND-ZnO/PS و D-T-ZnO/PS در بسامد  $10^4$  Hz در دمای محیط در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به این شکل مشاهده می شود، ضریب دی الکتریک مؤثر با افزایش کسر حجمی ZnO در همه نمونه ها افزایش می یابد. شدت افزایش ضریب دی الکتریک مؤثر با افزایش کسر حجمی نانوذرات به بیش از ۰/۳ رسیده است که این اثر را می توان به افزایش برهم کنش بین ذرات در اثر شبکه به هم پیوسته از ذرات نسبت داد. همچنین، احتمال تشکیل کلوخه با افزایش کسر حجمی نانوذرات بیشتر می شود. این عامل نیز خود باعث افزایش برهم کنش بین ذرات (از جنس دوقطبی-دوقطبی) و در نتیجه افزایش بیشتر ضریب دی الکتریک مؤثر نانوکامپوزیت ها می شود. دلیل تفاوت ضریب دی الکتریک این سه نوع نمونه در کسر حجمی یکسان از



(الف)

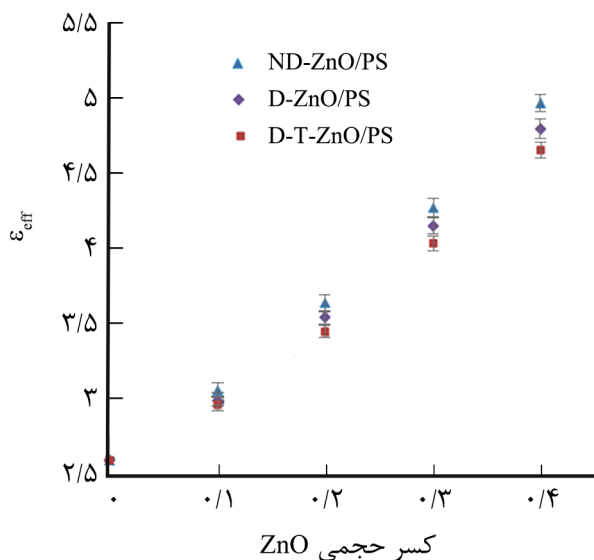


(ب)



(ج)

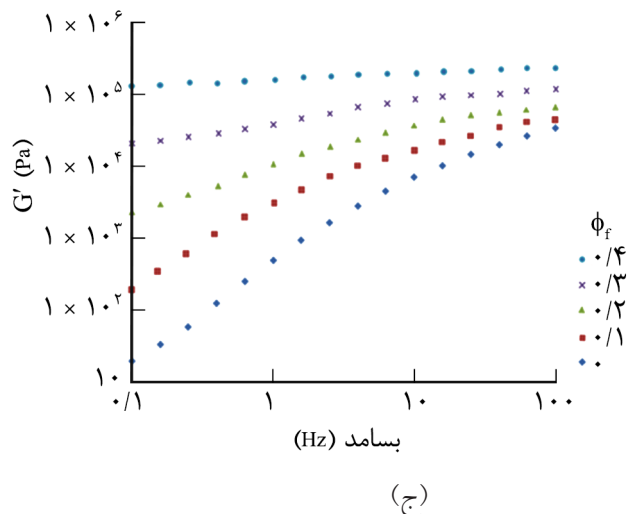
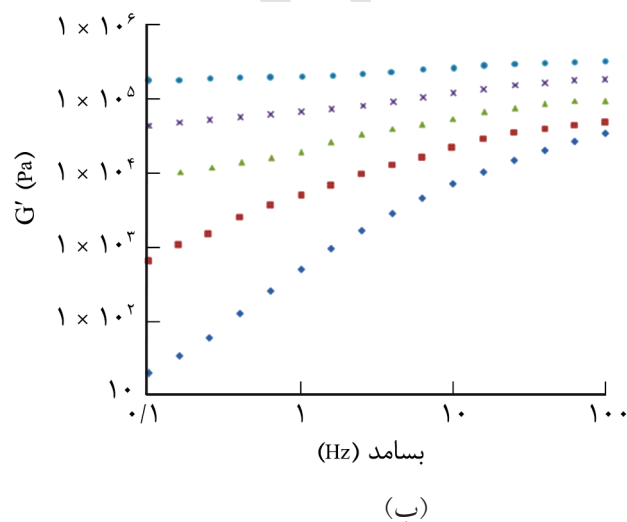
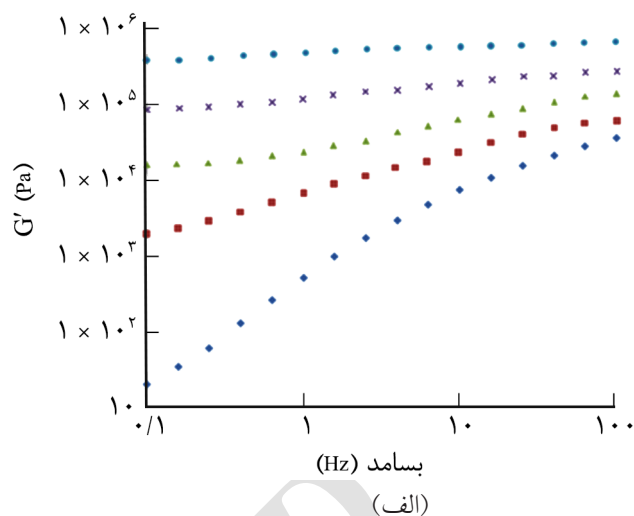
شکل ۲- تصاویر SEM نمونه های: (الف) ND-ZnO/PS، (ب) D-ZnO/PS و (ج) D-T-ZnO/PS با بزرگنمایی ۵۰۰۰.



شکل ۴- تغییرات ثابت دی الکتریک مؤثر نانوکامپوزیت های تهیه شده در کسر حجمی مختلف از ذرات.

در مقدار کلوخه ای شدن آن هاست. بنابراین، بر اساس داده های دی الکتریک چنین استنباط می شود که مقدار تجمع و کلوخه ای شدن در نمونه ND-ZnO/PS بیشترین و در نمونه D-T-ZnO/PS کمترین است. نتایج میکروسکوپی الکترونی پویشی نیز این نتایج را تأیید می کند [۱۸، ۱۹].

نکته شایان توجه اینکه ضریب دی الکتریک ماتریس پلیمر غیر قطبی پلی استیرن به دلیل شیشه ای بودن (در دمای محیط) کم بوده و بنابراین ضریب دی الکتریک لایه میانی و ماتریس پلیمری تقریباً یکسان است [۲۱]. از این رو، تغییر در مقدار کسر حجمی لایه میانی در اثر کلوخه ای شدن ذرات یا افزایش کسر حجمی ذرات، اثری بر مقدار ضریب دی الکتریک مؤثر سامانه ندارد [۲۱، ۲۲]. همچنین باید توجه داشت، در نمونه اصلاح شده (D-T-ZnO/PS) گروه های اولئیک اسید پیوند شده روی سطح ذرات دارای ضریب دی الکتریک کم هستند (نزدیک به ضریب دی الکتریک ماتریس پلیمری). افزون بر این، کسر حجمی بسیار کمتری نسبت به کسر حجمی سایر اجزا دارند. بنابراین، عامل مزبور اثری بر ضریب دی الکتریک سامانه ندارد. اما، وجود اولئیک اسید روی سطح ذرات روی اکسید موجب افزایش برهم کنش بین ذره-پلیمر و در نتیجه سازگاری بیشتر ذره و پلیمر می شود. بدین دلیل پراکنش ذرات در نمونه D-T-ZnO/PS بیشتر از سایر نمونه هاست. از طرفی، به دلیل استفاده از اختلاط پراکنشی در تهیه نمونه D-ZnO/PS نسبت به نمونه ND-ZnO/PS امکان تجمع و کلوخه ای شدن ذرات کمتر شده و در نتیجه مقدار برهم کنش



شکل ۳- تغییرات مدول ذخیره با بسامد نانوکامپوزیت های: (الف) ND-ZnO/PS، (ب) D-ZnO/PS و (ج) ND-ZnO/PS.

نانوذرات به تفاوت در مقدار برهم کنش بین ذرات در اثر تفاوت

می شود. بنابراین، امکان جابه جایی مستقیم الکترون ها از ذره ای به ذره دیگر (یا میان کلوخه ها) وجود ندارد و انتقال الکترون ها از راه تونل زنی و جهش از فاصله بین ذرات انجام می گیرد. البته با افزایش کسر حجمی ذرات و کاهش فاصله بین آن ها امکان تونل زنی و جهش الکترون ها از فاصله کوتاه تر بیشتر شده و رسانندگی الکتریکی افزایش می یابد. با توجه به روند تغییرات رسانندگی الکتریکی سه نمونه می توان حدس زد، بهبود پراکنش ذرات موجب افزایش کسر حجمی لازم برای تشکیل شبکه به هم پیوسته آن ها شده است. اما، نمونه ND-ZnO/PS حتی در کسر حجمی ۰/۴ دارای رسانندگی الکتریکی بیشتری نسبت به دو نمونه دیگر است. بنابراین، سازوکار مؤثرتری در رسانندگی الکتریکی این سامانه نقش داشته است که می تواند نشانگر اتصال مستقیم بین ذرات و کلوخه ها باشد. نکته دیگر این است که رسانندگی الکتریکی با افزایش غلظت ذرات به بیش از کسر حجمی ۰/۳ تقریباً ثابت است. اما، در دو نمونه دیگر همچنان روند افزایشی دارد. پس می توان گفت، پس از تشکیل شبکه با اتصال مستقیم بین ذرات، سامانه تبدیل به نمونه رسانای جریان الکتریسته می شود و افزایش بیشتر ذرات تفاوت خاصی در ساختار آن ایجاد نمی کند. اما در دو نمونه دیگر، رسانندگی الکتریکی با افزایش غلظت ذرات از کسر حجمی ۰/۳ به ۰/۴ همچنان رو به افزایش است. پس، احتمال وجود لایه پلیمری بین کلوخه ها و در نتیجه اتصال غیرمستقیم بین آن ها در دو نمونه دیگر (به ویژه در نمونه D-T-ZnO/PS) بیشتر است. در واقع، افزایش تجمع در نمونه های نانوکامپوزیتی نسبت به نمونه کامپوزیت در کسر حجمی کمتر از ۰/۴ موجب افزایش رسانندگی الکتریکی در نمونه های نانوکامپوزیتی شده است. اما، با افزایش کسر حجمی به ۰/۴ و بیشتر در نمونه های کامپوزیتی رسانندگی الکتریکی به شدت افزایش می یابد. این روند می تواند به دلیل تشکیل زنجیرهایی از ذرات به هم پیوسته (از راه اتصال مستقیم) و در نهایت تشکیل شبکه ای از ذرات در نمونه کامپوزیتی باشد.

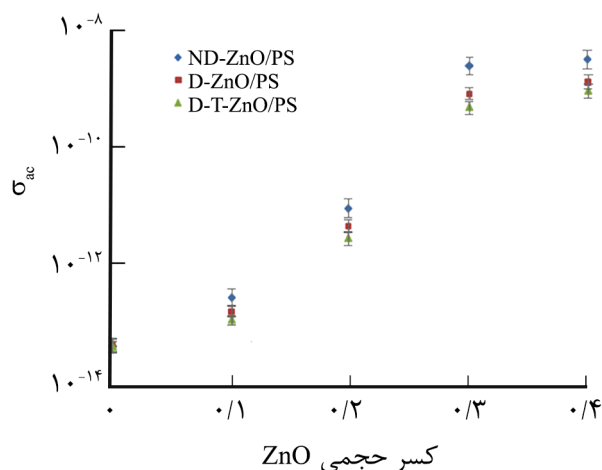
اثر بسامد بر رسانندگی الکتریکی متناوب در کسر حجمی مختلف برای هر یک از نمونه های نانوکامپوزیتی در شکل ۶ نشان داده شده است. می توان دید، در هر کسر حجمی، رسانندگی الکتریکی با ازدیاد بسامد افزایش می یابد. نمونه های ND-ZnO/PS و D-T-ZnO/PS در هر بسامد به ترتیب دارای بیشترین و کمترین مقدار رسانندگی الکتریکی هستند. از آنجا که افزایش تجمع و کلوخه شدن ذرات موجب افزایش رسانندگی الکتریکی می شود [۲۳] می توان حدس زد، در نمونه ND-ZnO/PS کلوخه های بزرگ تر با فشردگی بیشتری نسبت به سایر نمونه ها وجود دارد. از طرفی، پراکنش ذرات در نمونه D-T-ZnO/PS بیشتر از سایر نمونه هاست.

بین ذرات و ضریب دی الکتریک مؤثر آن نیز به نسبت کمتر است. براساس بحث های انجام شده، می توان چنین استنتاج کرد، نمونه ND-ZnO/PS دارای بیشترین درجه تجمع ذرات بوده و احتمالاً دارای کلوخه هایی با تعداد، اندازه و فشردگی بیشتر نسبت به سایر نمونه هاست.

### خواص الکتریکی

تغییرات رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت های ND-ZnO/PS، D-ZnO/PS و D-T-ZnO/PS با کسر حجمی ذرات در شکل ۵ نشان داده شده است. به طور کلی همان طور که دیده می شود، تغییرات رسانندگی الکتریکی با افزایش کسر حجمی ذرات در هر سه نمونه افزایش می یابد. در کسر حجمی کم ذرات برخی از الکترون ها فاصله بین ذرات را با تونل زنی از درون ماتریس عایق پلیمر طی می کنند و به ذره بعدی می رسند. این سازوکار اصلی رسانندگی الکتریکی در بسامد کم و در کسر حجمی کمتر از تشکیل شبکه به هم پیوسته از ذرات است.

نانوکامپوزیت ND-ZnO/PS و نمونه D-T-ZnO/PS به ترتیب دارای بیشترین و کمترین مقدار رسانندگی الکتریکی در تمام کسر حجمی ذرات هستند که می تواند به دلیل تفاوت در پراکنش ذرات باشد. طبق این نتایج می توان چنین استدلال کرد، بهبود پراکنش و کاهش اندازه کلوخه ها در نمونه موجب افزایش فاصله بین ذرات و بنابراین کاهش رسانندگی الکتریکی شده است. با بهبود پراکنش ذرات و کاهش اندازه کلوخه ها، لایه ای از زنجیرهای پلیمری در سطح ذرات (و کلوخه ها) ایجاد شده و مانع از دسترسی مستقیم ذرات به یکدیگر



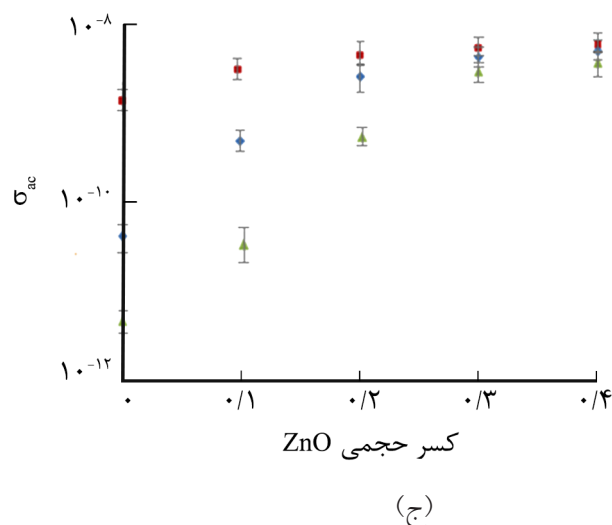
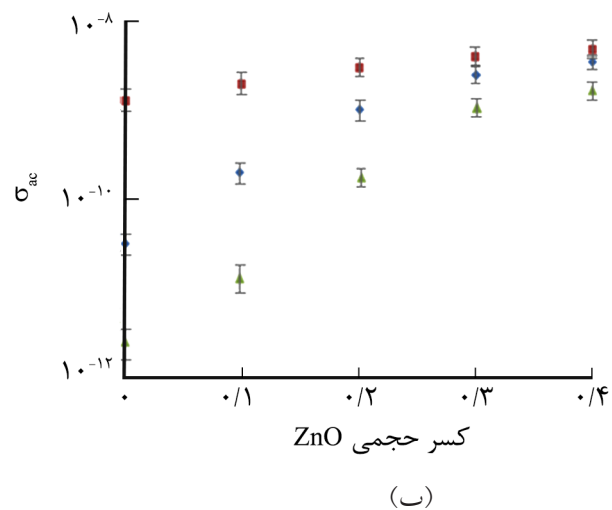
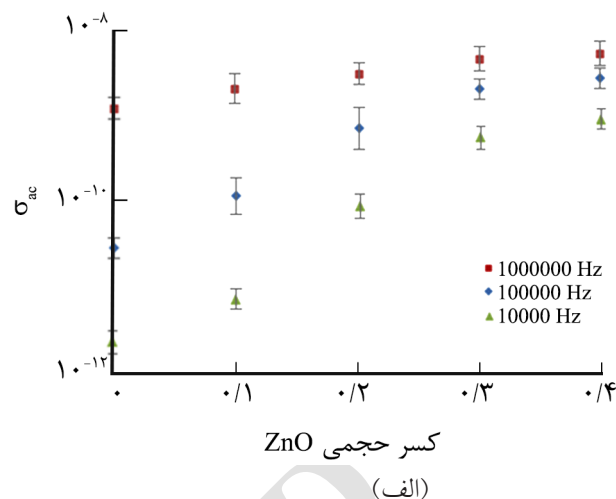
شکل ۵- تغییرات رسانندگی الکتریکی با کسر حجمی در نمونه های نانوکامپوزیتی.



با توجه به روند تغییرات رسانندگی الکتریکی با افزایش کسر حجمی ذرات و بسامد می‌توان دید، کاهش وابستگی رسانندگی الکتریکی به بسامد در نمونه ND-ZnO/PS در کسر حجمی کمتر رخ می‌دهد. در کسر حجمی ۰/۴ تغییرات رسانندگی الکتریکی با بسامد در این نمونه ناچیز است. علت این پدیده می‌تواند تشکیل شبکه فشرده و پیوسته از ذرات ZnO باشد. در حالی که رسانندگی الکتریکی نمونه D-T-ZnO/PS وابستگی بیشتری به تغییرات بسامد دارد. این وابستگی تا درصدهای زیاد از نانوذرات همچنان وجود دارد. به عبارتی می‌توان گفت، نقطه تشکیل شبکه به هم پیوسته از ذرات در نمونه ND-ZnO/PS در غلظت کمتری از ذرات پرکننده رخ می‌دهد. این تفاوت به دلیل پراکنش بیشتر ذرات در نمونه D-T-ZnO/PS نسبت به دو نمونه دیگر است. بدین مفهوم که در کسر حجمی یکسان از ذرات، فاصله نسبی ذرات از یکدیگر بیشتر است و وجود زنجیرهای پلیمر نارسا بین ذرات مانع از حرکت و انتقال الکترون‌ها از ذره‌ای به ذره دیگر می‌شود. بنابراین، رسانندگی الکتریکی در مجموع کاهش می‌یابد. با افزایش بسامد امکان جهش الکترون‌ها از این فاصله بیشتر شده و رسانندگی الکتریکی به شدت افزایش می‌یابد. اما، در نمونه ND-ZnO/PS به دلیل تجمع و کلوخه‌ای شدن ذرات امکان تشکیل مسیر برای انتقال بار الکتریکی بیشتر است و در نتیجه رسانندگی الکتریکی در این نمونه بیشتر از دو نمونه دیگر است. با توجه به این نتایج می‌توان حدس زد، درجه تجمع ذرات در نمونه D-ZnO/PS کمتر از نمونه ND-ZnO/PS و بیشتر از نمونه D-T-ZnO/PS است.

### نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری خواص الکتریکی و رئولوژی نمونه‌های نانوکامپوزیتی با شرایط اختلاط مختلف امکان ارزیابی درجه پراکنش نانوذرات روی اکسید در ماتریس پلی استیرن حاصل شد. به‌طور کلی مقادیر مدول ذخیره، ضریب دی‌الکتریک و رسانندگی الکتریکی با افزایش کسر حجمی ذرات روی اکسید در پلی استیرن افزایش می‌یابد. این روند صعودی با افزایش کسر حجمی ذرات به مقدار مشخصی شدت می‌گیرد که حاکی از افزایش برهم‌کنش بین ذرات و تشکیل کلوخه‌هاست. تفاوت میان حالت پراکنش ذرات در نمونه‌ها با کسر حجمی یکسان از ذرات، اثر متفاوتی بر خواص الکتریکی و رئولوژی آن‌ها داشت. همان‌طور که مشاهده شد، مقدار مدول ذخیره با بهبود پراکنش ذرات افزایش یافته که علت آن افزایش کسر حجمی لایه میانی در اثر افزایش مقدار



شکل ۶- تغییرات رسانندگی الکتریکی متناوب برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی: (الف) D-T-ZnO/PS، (ب) D-ZnO/PS و (ج) ND-ZnO/PS.

کلی، ضریب دی‌الکتریک مؤثر نانوکامپوزیت با افزایش غلظت ذرات روی اکسید افزایش می‌یابد و این روند در درصدهای بیشتر از پرکننده با شدت بیشتری ادامه دارد. این روند صعودی حاکی از افزایش برهم‌کنش میان ذرات در اثر کاهش فاصله بین ذرات و تشکیل کلوخه است.

### قدردانی

از دانشگاه تربیت مدرس برای فراهم کردن امکانات آزمایشگاهی به منظور انجام آزمون‌های لازم و نیز ستاد نانو ایران برای حمایت‌های مالی تقدیر و تشکر می‌شود.

### مراجع

- Torquato S., *Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties*, Springer, USA, 210-231, 2013.
- Vermogen A., Varlot K.M., and Séguéla R., Evaluation of the Structure and Dispersion in Polymer-Layered Silicate Nanocomposites, *Macromolecules*, **38**, 9661-9669, 2005.
- Nan C.W., Shen Y., and Ma J., Physical Properties of Composites Near Percolation, *Annual Rev. Mater. Res.*, **40**, 131-151, 2010.
- Pegel S., Potschke P., Petzold G., Alig I., Dudkin S.M., and Lellinger D., Dispersion, Agglomeration, and Network Formation of Multiwalled Carbon Nanotubes in Polycarbonate Melts, *Polymer*, **49**, 974-984, 2008.
- Pourhosseiny M.R. and Razzaghi-Kashani M., Nanocomposite of SBR/Hydroxy-Terminated Polybutadiene Grafted-Fumed Silica, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 103-112, 2012.
- Saheb N., Ul Qadir N., Siddiqui M.U., Arif A.F.M., Akhtar S.S., and Al-Aqeeli N., Characterization of Nanoreinforcement Dispersion in Inorganic Nanocomposites: A Review, *Materials*, **7**, 4148-4181, 2014.
- Jayaraman A. and Schweizer K.S., Effective Interactions, Structure, and Phase Behavior of Lightly Tethered Nanoparticles in Polymer Melts, *Macromolecules*, **41**, 9430-9438, 2008.
- Otsuki A. and Bryant G., Characterization of the Interactions within Fine Particle Mixtures in Highly Concentrated Suspensions for Advanced Particle Processing, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **226**, 37-43, 2015.
- Pluta M., Jeszka J.K., and Boiteux G., Polylactide/Montmorillonite Nanocomposites: Structure, Dielectric, Viscoelastic and Thermal Properties, *Eur. Polym. J.*, **43**, 2819-2835, 2007.
- Jancar J., Douglas J.F., Starr F.W., Kumar S.K., Cassagnau P., Lesser A.J., Sternstein S.S., and Buehler M.J., Current Issues in Research on Structure-Property Relationships in Polymer Nanocomposites, *Polymer*, **51**, 3321-3343, 2010.
- Bai J.B. and Allaoui A., Effect of the Length and the Aggregate Size of MWNTs on the Improvement Efficiency of the Mechanical and Electrical Properties of Nanocomposites-Experimental Investigation, *Composites Part A: Appl. Sci. Manufact.*, **34**, 689-694, 2003.
- Barber P., Balasubramanian S., Anguchamy Y., Gong S., Wibowo A., Gao H., Ploehn H.J., and Loye H.C., Polymer Composite and Nanocomposite Dielectric Materials for Pulse Power Energy Storage, *Materials*, **2**, 1697-1733, 2009.
- Guo Z., Sautereau H., and Kranbueh D.E., Evidence for Spatial Heterogeneities Observed by Frequency Dependent Dielectric and Mechanical Measurements in Vinyl/Dimethacrylate Systems, *Polymer*, **46**, 12452-12459, 2005.
- Cassagnau Ph., Melt Rheology of Organoclay and Fumed Silica Nanocomposites, *Polymer*, **49**, 2183-2196, 2008.
- Voet A. and Suriani L.R., Dielectrics and Rheology of Dispersed Magnetized Particles, *J. Colloid Sci.*, **6**, 155-161, 1951.
- Tan D., Cao Y., Tuncer E., and Irwin P., Nanofiller Dispersion in Polymer Dielectrics, *Mater. Sci. Appl.*, **4**, 6-15, 2013.
- Calebese C., Hui L., Schadler L.S., and Nelson J.K., A Review

- on the Importance of Nanocomposite Processing to Enhance Electrical Insulation, *IEEE Trans. on Dielect. Elect. Insulat.*, **18**, 938-945, 2011.
18. Kurimoto M. and Okubo H., Dielectric Properties of Epoxy/ Alumina Nanocomposite Influenced by Control of Micrometric Agglomerates, *IEEE Trans. Dielectr. Elect. Insulat.*, **17**, 662-670, 2010.
19. Tjong S.C. and Liang G.D., Electrical Properties of Low-Density Polyethylene/ZnO Nanocomposites, *Mater. Chem. Phys.*, **100**, 1-5, 2006.
20. Golbang A., Famili M.H.N., and Mokhtari Motameni Shirvan M., A Method for Quantitative Characterization of Agglomeration Degree in Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **145**, 181-186, 2017.
21. Farzi G.A., Tayebee R., and Naghibinasab S., Surface Modification of ZnO Nano-Particles with Trimetoxyvinyl Silane and Oleic Acid and Studying their Dispersion in Organic Media, *Nano Dimensions*, **6**, 67-75, 2015.
22. Javadi S., Sadroddini M., Razzaghi-Kashani M., Reis P.N.B., and Balado A.A., Interfacial Effects on Dielectric Properties of Ethylene Propylene Rubber-Titania Nano- and Micro-composites, *Polym. Res.*, **22**, 1-9, 2015.
23. Bai J.B. and Allaoui A., Effect of the Length and the Aggregate Size of MWNTs on the Improvement Efficiency of the Mechanical and Electrical Properties of Nanocomposites- Experimental Investigation, *Composites Part A: Appl. Sci. Manufact.*, **34**, 689-694, 2003.

Archive of SID