

# سنتز نانوکامپوزیت های پلیمری فوق آبریز به عنوان فیلم های

## پوششی خود پاک شونده هوشمند

سطوح فوق آب گریز (SH) به دلیل طیف وسیعی از کاربرد های بالقوه خود ( نظیر سطوح خود پاک شونده، پارچه های ضد آب، محفظه های غیر چسبنده و میکروسیال ها) توجه زیادی را به خود معطوف کرده اند. روش های تولید سطوح فوق آب گریز به طور کلی پر هزینه بوده و نیازمند ابزار های تخصصی و ویژه ای است. در این مطالعه، ما از روش های تولید ساده استفاده کرده و بر اصلاح شیمیایی ارزان پلیمر های رایج با استفاده از نانوکامپوزیت ها برای ایجاد سطوح فوق آب گریز تاکید کردیم. نانوکامپوزیت های پلیمری به عنوان پوشش، با افزایش حجم/سطح نانوذرات دارای مزایای بسیار زیادی است. شفافیت پوشش، آب گریزی سطوح، زبری، خواص الکتریکی و خاصیت بلورین از رفتار های منحصر به فرد نانوکامپوزیت ها می باشد. ما خواص فیزیکی این پلیمر های اصلاح شده شیمیایی را برای بررسی خواص سطوح فوق آب گریز مطالعه کردیم. ما به بررسی فیلم های با سطوح فوق آب گریز با استفاده از فنون بسیار نظیر کروماتوگرافی اندازه ای (SEC)، انکسار اشعه ایکس (XRD)، گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری و تفریق دینامیک نور می پردازیم. هدف ما تایید این موضوع است که این مواد را می توان به عنوان فیل سطوح پاک سازی شده و جامد در تماس مستقیم با سطوح بسته بندی استفاده کرد.

### مقدمه

بسیاری از انواع پلیمر ها را می توان برای بسته بندی غذا، ابزار ها و سایر آیتم ها استفاده کرد. این پلیمر ها را می توان تبدیل کرده، در فضای ذخیره ای در هوای باز قرار داده و در مکان های کثیف و یا در اتمسفر بخار قرار داد ( برای مثال، صندلی ها در استادیوم ها یا ماشین ها). این شرایط موجب تسریع چسبندگی ذرات کثیف و کوچک شدن یا سایر مواد نامطلوب و کثیف سازی سطوح شده و ایجاد چشم انداز نامطلوبی می کند. به علاوه،

پنجره ها یا در های بیرونی بایستی هر روز تمیز شوند. از این روی، آماده سازی انواع خاصی از ویژگی های پلیمری با رفتار های خود پاک شونده جهت غلبه بر این مسئله مهم و حیاتی از اهمیت زیادی برخوردار است.

رطوبت پذیری یکی از ویژگی های مهم سطوح جامد بوده و عمدتاً با دو عامل تعیین می شود: توپوگرافی (ناهمواری) سطحی و ترکیب شیمیایی (3-9، 13-18)، که دارای زاویه تماس بزرگ تر از 150 درجه می باشند و توجه زیادی را به دلیل کاربرد های عملی خود به خود معطوف کرده اند (19). سطوح فوق آبگریز از طریق تشکیل ساختار های دو دویی میکرو و نانومقیاس سلسله مراتبی و اصلاح شیمیایی برای کاربرد مواد با انرژی سطحی پایین به مواد دیگر ایجاد می شوند. مدل ونزل (1) و مدل کاسی- باکستر (12) به فراوانی برای توجیه نتایج تجربی آزمایشی استفاده می شوند. مدل ونزل، رفتار خیس شدگی و رطوبت پذیری را توصیف می کند که در آن یک قطره مایع بر روی سطح ارتباط نزدیکی با زبری سطحی دارد، در حالی که مدل کاسی وضعیت را توصیف می کند که در آن، قطره بر روی سطح ترکیبی (کامپوزیت) جامد-گاز قرار می گیرد (20-25). تفاوت کلیدی بین دو رژیم، پسماند یا هیستریزس زاویه تماس می باشد که پسماند زاویه تماس رژیم خیس شدگی کاسی بسیار پایین تر از رژیم رطوبت پذیری ونزل است.

هوای زیرین به دام افتاده در یک حالت کاسی را می توان زمانی حذف کرد که یک فشار اعمال شده و منجر به گذار به حالت ونزل شود. این موسوم به حالت کاسی کم ثبات می باشد. حالت یا روش تماس بستگی به شیوه رسوب قطرات مایع بر روی سطح دارد. برای مثال، کشیده شدن بر روی سطح زبر و یا ضربه دیدن می تواند منجر به این گذار شود (27). عمل ضربه یک قطره بر روی یک سطح فوق اب گریز توسط گروه های مختلف مطالعه شده است (28-37).

لی و همکاران (27) این موضوع را تایید کردند که عمل ضربه زنی بین قطرات آب و سطح، بستگی به پارامتر های هندسی سطح دارد و تنها برخی اشکال هندسی خاص منجر به رژیم قوی کاسی می شود (27). باستان و همکاران (29) یک معیاری را ایجاد کردند که در آن گذار از رژیم کاسی به رژیم ونزل با سه عامل تعیین می شود: سرعت ضربه، پارامتر های هندسی سطوح (طول، عرض و ارتفاع الگو) و خواص مایع. به طور کلی، مذاکرات مذکور بر تاثیر پارامتر های هندسی سطوح بر روی حالت رطوبت پذیری تاکید دارد (38). این مطالعه نشان می دهد که ترکیب سطوح د مقادیر پایین تاثیری بر روی رطوبت پذیری سطح ندارد، با این حال تغییرات رطوبت پذیری سطحی و

پسماند زاویه تماس را می توان به طور معنی داری با دست ورزی فعل و انفعال و اثر متقابل قطره-سطح تغییر داد که هرگز قبلا گزارش نشده است. ما رفتار خیس شوندگی پویا و دینامیک یک قطره آب فشرده را بر روی آلومینا آنودایز اثبات کردیم که با برس های پلیمری حساس پس از پیش تیمار با یک آغاز گر رقیق اصلاح شد(39). تغییرات رطوبت پذیری بین خاصیت فوق آب گریزی و آب دوستی را می توان بسته به حساسیت بین قطرات با PH های مختلف، غلظت الکترولیت ها، دمای محیط و برس های پلیمری حساس به محرک بدست ورد. تغییرات CA منجر به ایجاد ویژگی های رطوبت پذیری دو لایه ای می شود.

هدف کلی این تحقیق، ایجاد یک سطح آب گریز از طریق روش اسپارش سول ژل شامل پلیمر های مناسب با انواع مختلف با کارکرد های مختلف می باشد. ذرات غیر آلی و اکسید های فلزی به این سطوح برای افزایش فوق آبگریزی کمک کرده و به طور معنی داری موجب افزایش عملکرد خود پاک شوندگی سطوح موجود می شود. این پیشرفت ها شامل پاک شوندگی سریع و خشک سازی سریع با بالاترین کیفیت سطوح کل می باشد. امید می رود که این پیشرفت ها منجر به تولید مواد با سطح فوق آبگریز شود.

اندازه گیری مواد دی الکتریک می تواند اطلاعات پارامتر طراحی مهمی را در اختیار بگذارد. برای مثال، کاهش عایق کابل، امیدانس سوبسترا یا فرکانس یک روزناتور دی الکتریک. این اطلاعات از اهمیت زیادی برای بهبود طرح های بسته بندی برخوردار است. کاربرد های اخیر در زمینه فراوری میکروبیو صنعتی مواد غذایی، لاستیک، پلاستیک و سرامیک از دانش مربوط به خواص دی الکتریک بهره برده اند. آب گریزی مواد عایق به صورت عامل مقاومت به تشکیل مسیر های آبی هادی و رسانا عمل می کند که موجب افزایش جریان نشتی و سایر اثرات نامطلوب شود. عملکرد برتر مواد عایق پلیمری به ایجاد سطوح آب گریز کمک شایانی کرده است.

سطوح فوق آبگریز از طریق تشکیل مینی امولسیون از طریق فنون اسپارش پیشرفته و از طریق مقایسه با سطوح آب گریز طبیعی ایجاد شدند. پلیمر های فوق آب گریز با ذرات غیر آلی تثبیت شده برای افزایش عملکرد آب گریزی سطوح با استفاده از آلکوکسید های فلزی به عنوان مواد مورد نیاز برای فوق آب گریزی دوپ شدند. نمونه های چند لایه با لایه فوقانی آلی-معدنی اصلاح شده تولید زوایای تماس آبی بیش از 130 درجه می کنند

## مواد و روش ها

## مواد

استایرین، سیگما الدریخ، قبل از استفاده تخلیص شد. کلرو تری متیل سیلن (CTMS) و سدیم سیلیکات به عنوان پیش ساز های سیلیس استفاده شدند. سولفات پروکسید پتاسیم، سدیم بی کربنات، سولفات هگزادکان (HD)، هیدروکینون (HQ)، و سدیم دودسیل (SDS) از سیگما الدریخ استفاده شدند.

## روش ها

تهیه و اصلاح شیمیایی نانوذرات پیش ساز سیلیکون آگریز: نانوذرات سیلیکا با واکنش هیدرولیز سدیم سیلیکات تولید شدند که در 300 میلی لیتر آب یونیزه حل شده و سپس 100 میلی لیتر، محلول 0.24 مول NH<sub>4</sub>Cl افزوده شد. محلول به مدت 3 ساعت در دمای 80 درجه به همزده شد. پس از آن، محصول سفید فیلتر شده و با آب مقطر و الکل تا زمان عدم تشخیص CL شست و شو شد. سپس، نانوذرات سیلیسیم اکسید با CTMS تحت اصلاح شیمیایی قرار گرفتند. محصول سفی و 0.05 مول CTMS در 200 میلی لیتر الکل حل شده و ترکیب تا دمای 80 درجه حرارت دهی شد و به مدت 3 ساعت هم زده شد. پس از واکنش، محصول حاصله فیلتر شده و در دمای اتاق به مدت 24 ساعت برای تولید پودر سیلیسیم اکسید خشک شد. نانوذرات دی اکسید سیلیکون کپسول شده با پلی استایرن از طریق روش پلیمریزاسیون مینی امولسیون تهیه شد.

سنتز پوشش پلیمر آب گریز: 0.031 مول هیدروفوب به محلول حاوی سدیم دو دسیل سولفات در 71.28 گرم آب افزوده شد. ترکیب گاز زدایی شده و پس از آن به مدت 30 دقیقه تحت N<sub>2</sub> در دمای 100 درجه به هم زده شد و سپس به مدت 1 ساعت با سرعت 800 دور بر دقیقه هم زنی شد. سپس یک مینی امولسیون با التراسونیکاسیون به مدت 11 دقیقه تهیه شد.

مقادیر متفاوتی از سیلیسیم اکسید اصلاح شده با CTMS در 22 میلی لیتر آب با استفاده از سونیکاتور به مدت 5 دقیقه توزیع شده و به ترکیب واکنش افزوده شدند. مینی امولسیون تشکیل شده به محفظه واکنش انتقال یافت. پس از گاز زدایی کوتاه، دما تا 72 درجه افزایش یافت. سپس، محلول آغاز گر افزوده شد. واکنش در 800 دور بر دقیقه به مدت 4 دقیقه انجام شده و سپس ترکیب تا 25 درجه خنک شد. محفظه واکنش در یک حمام

یخ برای کاهش دما تا زمان رسیدن به دمای اتاق غوطه ور شد. ماده در 300 میلی لیتر MEOH رسوب یافته و رسوب گذاری با افزودن محلول لاتکس انجام شد. پلی استایرین در خلا در طی شب هنگام، فیلتر و خشک شد. تهیه نمونه برای تفریق دینامیک نور: حدود 250 میلی گرم لاتکس به 20 گرم آب میلی پور افزوده شده و ترکیب به مدت 30 دقیقه به هم زده شد.

میکروسکوپ الکترونی عبوری: مواد پلیمری و نانوکامپوزیتی با چکاندن محلول بر روی یک شبکه مس پوشش دهی شده با کربن تهیه شده و با JEOL 120/JEOL 200 TEM در 120 kV/200 Kv مطالعه شدند. فیلترینگ انرژی صفر برای افزایش کنتراست تصویر استفاده شد. توزیع اندازه ذرات با روش شناسایی ذرات اتمی در نرم افزار اسکاندیوم تعیین شد.

انکسار اشعه ایکس: یک پودر ریز از نمونه های مطالعه شده برای اندازه گیری انکسار اشعه ایکس استفاده شد. داده ها در دمای محیط با استفاده از انکسار سنج اشعه ایکس کنترل شده با کامپیوتر و تابش  $\text{Cu } \alpha$  در 30 میلی امپر و 45 کیلوولت جمع اوری شدند. الگوهای انکسار پودر در دامنه  $2\theta$  از 4-50 درجه و زمان شمارش 100 ثانیه اسکن شدند/ نمونه استاندارد کوارتز برای تعیین تغییرات صفر استفاده شد. شاخص تبلور با استفاده از نرم افزار Win Fit با استفاده از تصحیح لورنزی محاسبه شد.

روش طیف سنجی دی الکتریک: برای اندازه گیری های دی الکتریک، فیلم های نازک از طریق روش قالب گیری یا ریخته گری محلول تهیه شدند. اندازه گیری دی الکتریک و رسانایی با استفاده از آنالیزور امپدانس با بزرگ نمایی بالا انجام شد. طیف فرکانس میدان الکتریک AC بین 0.1 و 1 مگاهرتز متغیر بود. پوشش الکترومغناطیسی خوب برای گیره نمونه برای کاهش مسائل نویز استفاده شد که در فرکانس های پایین دیده می شود. اندازه گیری ها با استفاده از آنالیزور امپدانس با یک کامپیوتر شخصی از طریق کابل IEE488 GPIB انجام شد. گذردهی کمپلکس  $\epsilon^*$  متشکل از بخش واقعی  $\epsilon'$  است که مرتبط با انرژی ذخیره شده در محیط و بخش غیر واقعی  $\epsilon''$  است که با انتشار انرژی در محیط ارتباط دارد. معادله زیر برای گذر دهی استفاده شد:  $\epsilon^* = \epsilon' + \epsilon''$ . هر دو

$\epsilon'$  و  $\epsilon''$  بر اساس معادلات  $\epsilon' = Cd/\epsilon_0 A$  و  $\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta$  محاسبه شد که در آن C ظرفیت یا مقاومت

دی الکتریک است، d ضخامت نمونه است که دامنه آن 170-220 میکرومتر، A سطح دی الکترود و  $\epsilon_0$  گذردهی خلا است. محاسبه گذر دهی با تقسیم مقاومت پیل با مواد دی الکتریک بر مقاومت پیل خالی CO انجام شد که

در آن  $\epsilon' = C/C_0$  است. مقادیر مقاومت و  $\tan\delta$  به طور مستقیم از آنالیزور امپدانس پهن باند با تفکیک پذیری بالا بدست آمد. محاسبات به طور خودکار با نرم افزار LabVIEW 7.1 انجام شدند. خطاها در  $\epsilon'$  و  $\epsilon''$  به ترتیب 1 و 3 درصد بودند. دمای نمونه با رگولاتور دما با سنسور Pt 100 کنترل شد. خطای دمای اندازه گیری  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  بود. برای اجتناب از رطوبت، نمونه ها در دسیکاتور با ژل سیلیس ذخیره شد. سپس، نمونه ها به یک پیل اندازه گیری انتقال یافت.

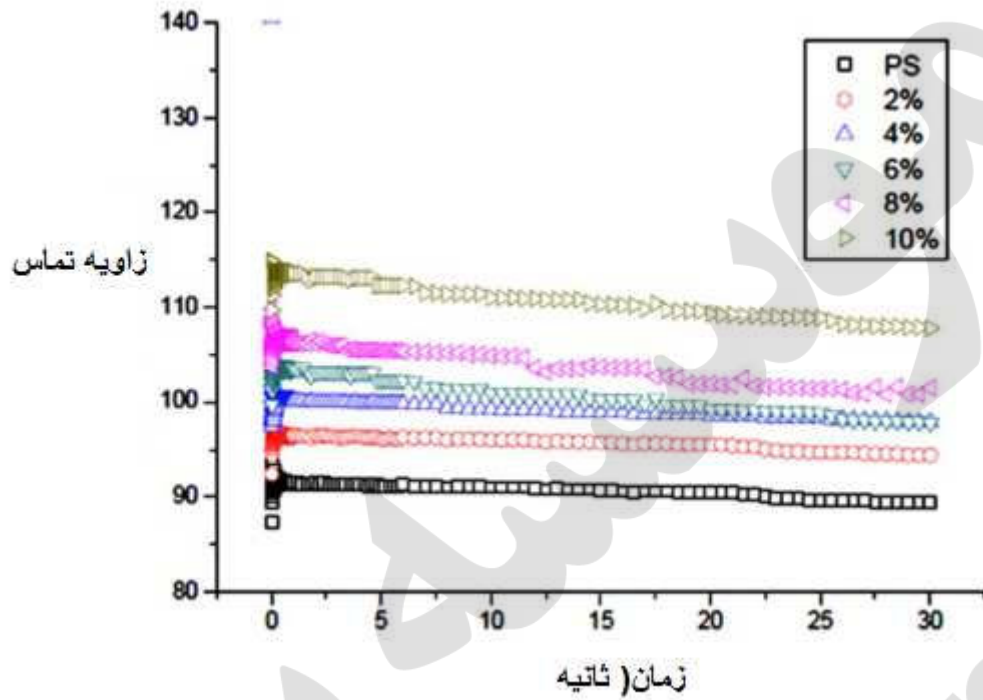
## نتایج و بحث

### اندازه گیری زاویه تماس

رفتار رطوبت پذیری از طریق اندازه گیری زاویه تماس سیلیسیوم بار گذاری شده با پلی استایرین با نسبت های متفاوت مطالعه شد که در شکل 1 نشان داده شده است. پلی استایرین بار گذاری شده با نانوذرات سیلیسیم سطوح غیر رطوبت پذیر را نشان می دهد که در آن ها قطرات آب دارای رطوبت پذیری پایینی هستند. اگرچه کاهش تدریجی در زوایای تماس اندازه گیری شده با زمان برای همه نمونه ها تا 7 درجه وجود داشت، افزایش معنی دار با افزایش درصد وزنی نانوذرات سیلیسیم مشاهده شد. در نتیجه، افزایش بار گذاری سیلیسیم در پلیمر منجر به سطوح غیر رطوبت پذیر می شود.

### بررسی اندازه ذرات

تفریق دینامیکی نور را می توان به عنوان ابزاری اصلی برای درک و صحت سنجی مدل های مربوط به دینامیک و پویایی پلیمر ها در محلول رقیق در نظر گرفت. این خود تعیین کننده اندازه و شعاع هیدرودینامیک مولکول های پلیمر در محلول است. نانوذرات سیلیسیم از طریق واکنش های هیدرولیز و تصعید پیش ساز سیلن در حضور CTMS تهیه شد. سپس سول ژل نانوذرات سیلیکون با نسبت های مختلف در طی واکنش پلیمریزاسیون مونومر استایرن افزوده شد. شکل 2 یک شاخص پلی دیسپرژن از توزیع اندازه ذرات را به صورت قطر تک مودال نشان می دهد. قطر های نانوذرات سیلیسیم با DLS در دامنه 60 تا 70 نانومتر تعیین شدند



شکل 1: تغییر در زاویه تماس SiO<sub>2</sub> کپسوله شده با PS.

	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
Peak 1:	66.9	100.0	7.16
Peak 2:	0.00	0.0	0.00
Peak 3:	0.00	0.0	0.00

Z-Average (d.nm): 66.3  
Pdl: 0.002  
Intercept: 0.978



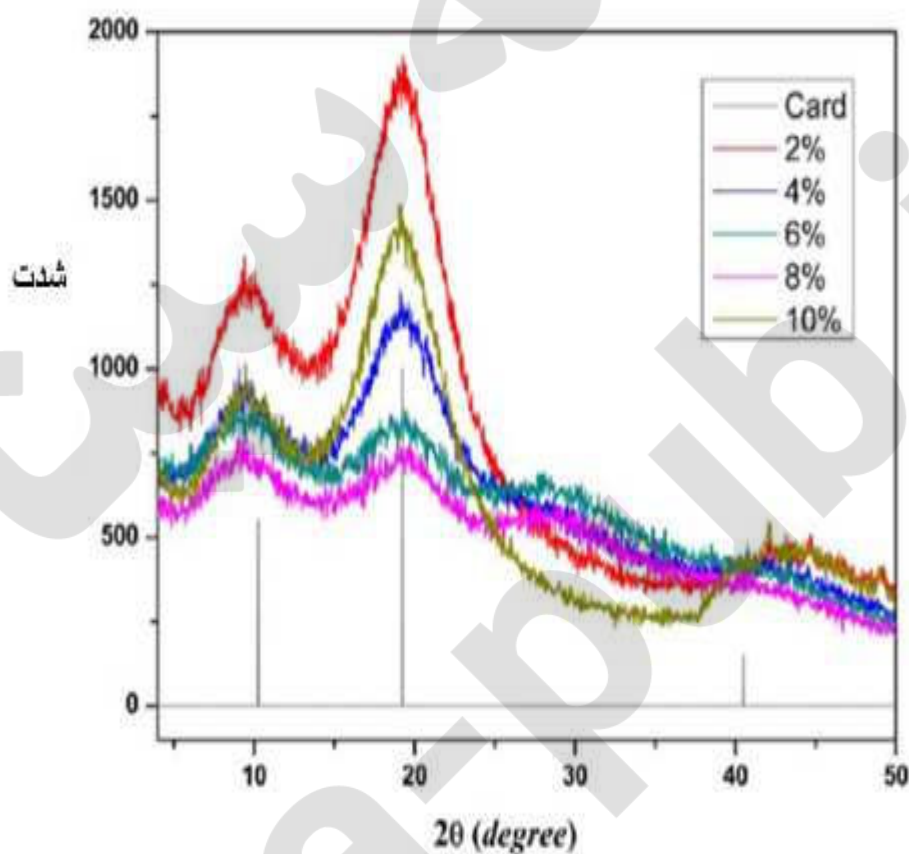
شکل 2: باند DLS پلی استایرن/10 درصد (SiO<sub>2</sub>/CTMS) با فنون پلیمریزاسیون مینی امولسیون

### تحلیل XRD

نتایج XRD در شکل 3 نشان می دهد که ذرات پلی استایرن با مقادیر متفاوت نانوذرات سیلیسیم بر طبق شماره 00-060-1507 در مرکز بین المللی داده های انکسار تعریف می شوند. نقاط پیک انکسار 10.25، 19.22 و

40.58 درجه در همه نمونه ها شناسایی می شوند. الگوهای انکسار نشان می دهند که کامپیوزیت پلی استایرین/سیلیس در یک ماتریس قرار می گیرد زیرا پیک های اوج های مختلف ظاهر نشدند. این بدین معنی است که تفکیک فازی بین نانوذرات پلی استایرین و سیلیسیوم وجود نداشت.

شاخص تبلور نمونه ها با در نظر گرفتن نقطه پیک در 19.2 درجه به صورت پیک مرجع تبلور محاسبه شد که در شکل 3 نشان داده شده است. محاسبه شاخص تبلور با استفاده از مساحت زیر نقطه پیک بر اساس برازش پروفیل برای حذف خطای ایزاری انجام شد.



شکل 3: الگوی انکسار اشعه ایکس پلی استایرین با مقادیر مختلف نانوذرات سیلیس (2-4-6-8-10 درصد) از جمله شماره مرجع PS.

مطالعات TEM



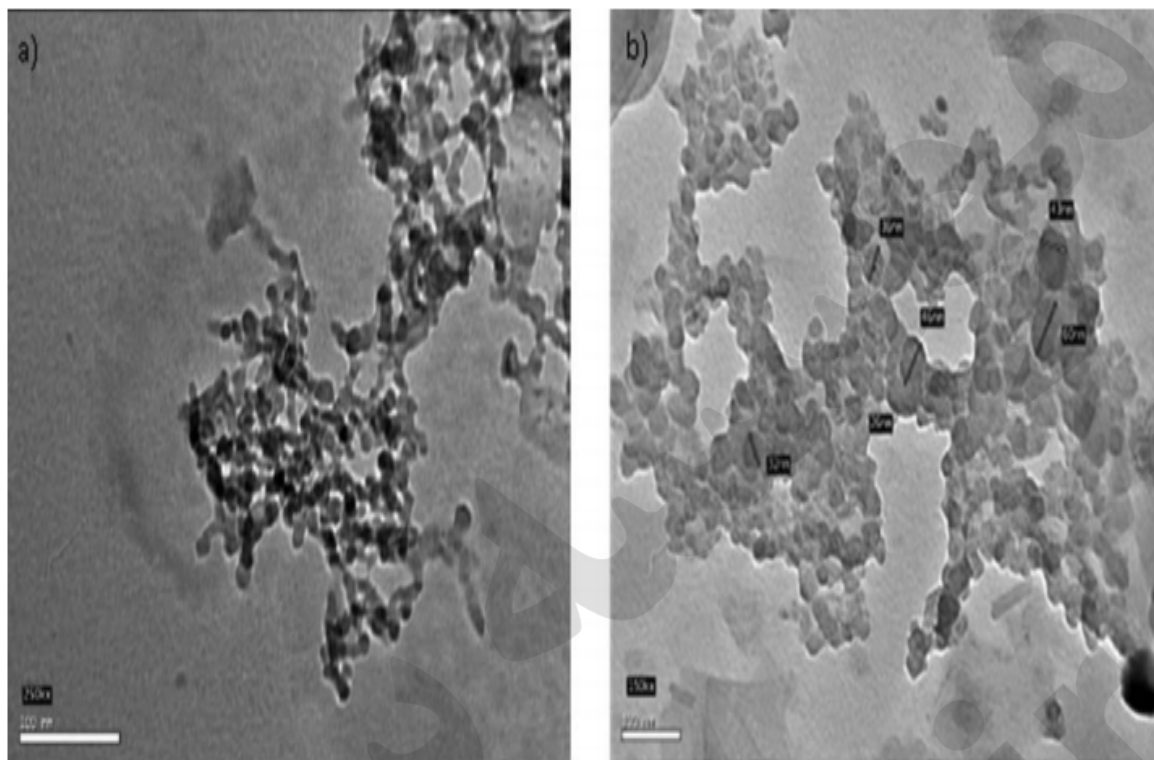
نانوکامپوزیت های سیلیسیم اصلاح شده با پلی استایرن به عنوان مدلی برای پوشش آب گریز استفاده شد. واکنش کپسوله سازی برای نسبت های مختلف سیلیسوم اصلاح شده از طریق واکنش بسپارش مینی امولسیون برچا انجام شد. شکل 4 میکرو گراف های میکروسکوپ الکترون گذاره نانوذرات سیلیسیم اصلاح شده با CTMS در بزرگ نمایی های مختلف را نشان می دهد. پلی استایرن در حضور CTMS در نسبت های مختلف به عنوان منبع سیلیسیم بسپارش شد.

بر اساس نتایج DLS و TEM، می توان نتیجه گرفت که یک باند تک مدلی با دامنه توزیع باریک وجود دارد. بیشتر ذرات با حرکت براونی دارای اندازه ذره متوسط 66 نانومتر با PDI پایین به میزان 0.002 می باشند. میکروگراف های اکسید سیلیسیم اصلاح شده با CTMS در شکل 5 نشان داده شده است. نانوذرات سیلیسیم اصلاح شده به صورت یک سولژل اکسید سیلیسیم ترکیبی ظاهر شدند. بیشتر ذرات بررسی شده، اندازه ذرات متوسط 30 تا 60 نانومتر را نشان دادند.

همان طور که در شکل های 2 و 4 نشان داده شده است، یک همخوانی خوب در اندازه گیری اندازه ذرات بین DLS و TEM برای نانوکامپوزیت پلی استایرن وجود دارد. کاهش اندازه ذرات در محلول آبی در طی اندازه گیری DLS را می توان با آب گریزی کره های پلیمری همگن توجیه کرد.

جدول 1: شاخص تبلور نانوکامپوزیت های PS/SiO<sub>2</sub>

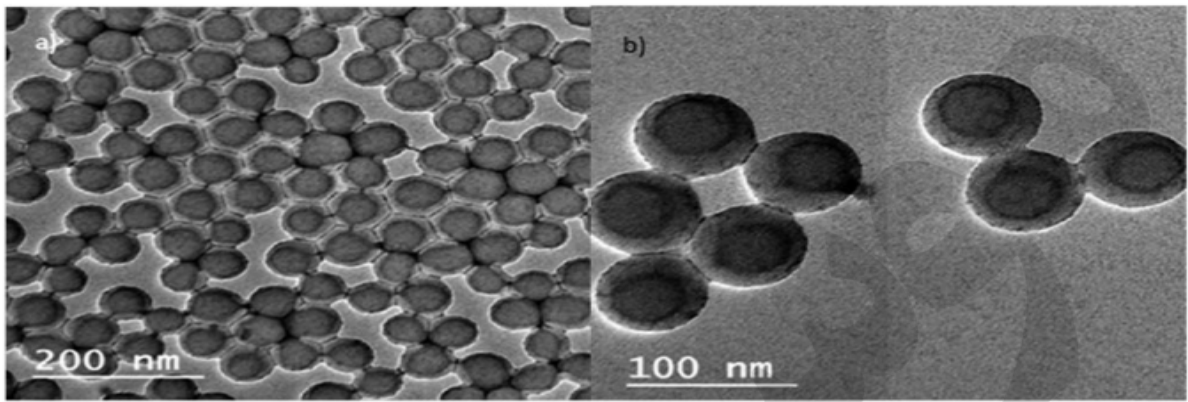
نمونه	2%	4%	6%	8%	10%
شاخص تبلور	79%	69%	38%	42%	81%



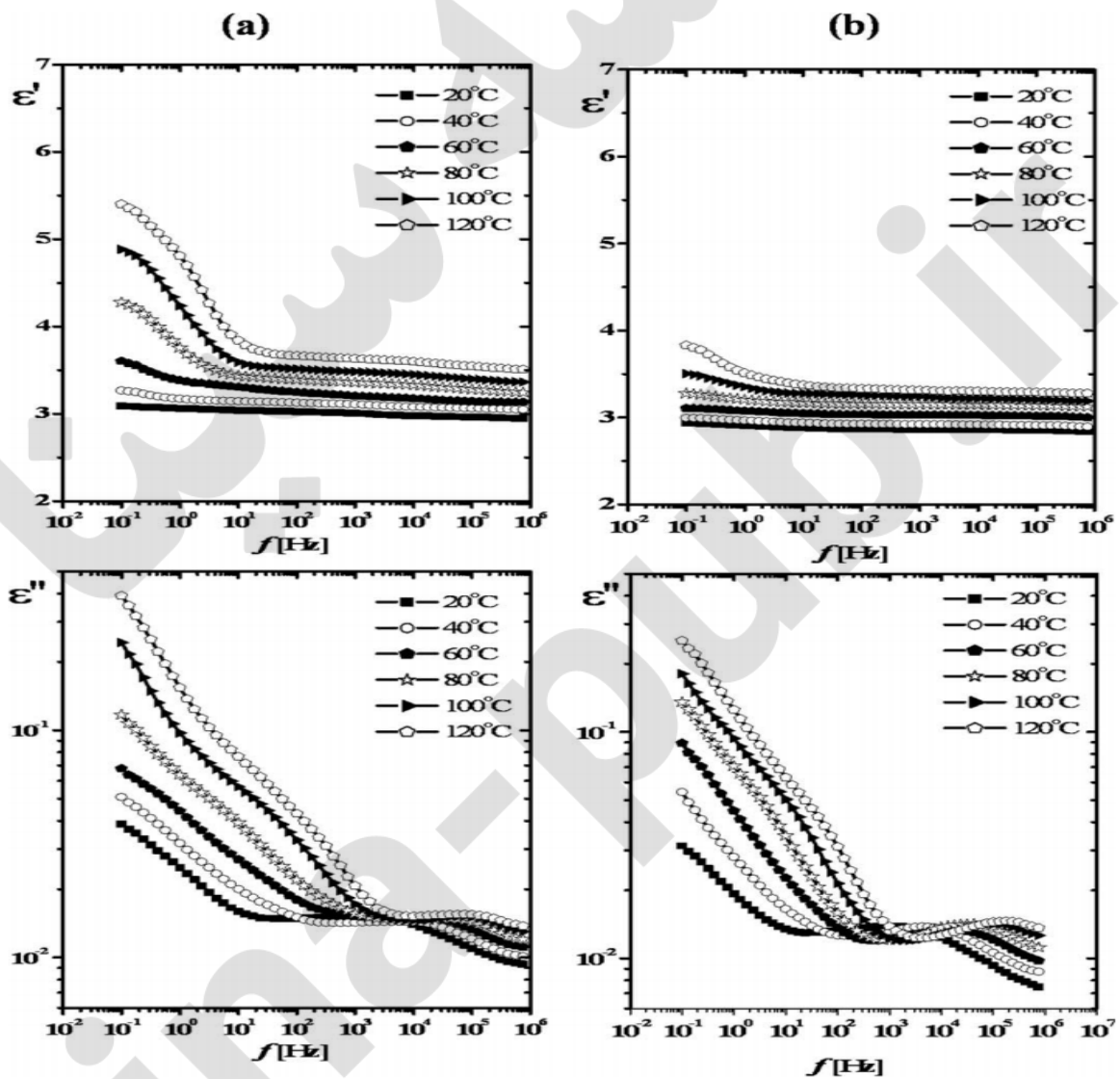
شکل 4: میکروگراف های TEM از نانوذرات PS/CTMS با بزرگ نمایی های مختلف

#### خواص دی الکتریک

ذرات دی الکتریک در شکل 6 نشان داده شده و نشان دهنده گذردهی  $\epsilon'$  و افت دی الکتریکی  $\epsilon''$  در برابر فرکانس کاربردی برای پلی استایرن و CTMS در دماهای مختلف که دامنه قبل و پس از دمای گذار شیشه پلی استایرن می باشد. کاهش دی الکتریک و گذر دهی در یک فرکانس 0.1 تا 1 مگاهرتز اندازه گیری شده و دامنه دمایی بین 20 تا 120 درجه است. نمونه هایی از داده های بدست آمده برای پلی استایرن با 4 درصد وزنی سیلیسیم اکسید و 10 درصد وزنی سیلیسیم اکسید در دماهای مختلف در شکل 6 الف و ب نشان داده شده است. پر واضح است که مقادیر  $\epsilon'$  با افزایش فرکانس کاهش یافت. حرکت چرخشی مولکول های قطبی دی الکتریک برای دست یابی به تعادل با میدان به اندازه کافی سریع نیست. این رفتار در بیشتر مواد دی الکتریک مورد انتظار است که به پدیده های استراحت دی الکتریک مواد در میان پلیمر ها نسبت داده می شود. در فرکانس اندازه گیری شده، استراحت دی الکتریک شامل پلاریزاسیون دو قطبی است که بستگی به ساختار مولکولی ماده دارد.



شکل 5: میکروگراف های TEM نانوذرات سیلیسیم اکسید و CTMS با بزرگ نمایی مختلف 150 و 250



شکل 6: وابستگی فرکانس گذردهی  $\epsilon'$  و افت دی الکتریک  $\epsilon''$  برای PS بر روی غلظت سیلیسیم که در آن الف:

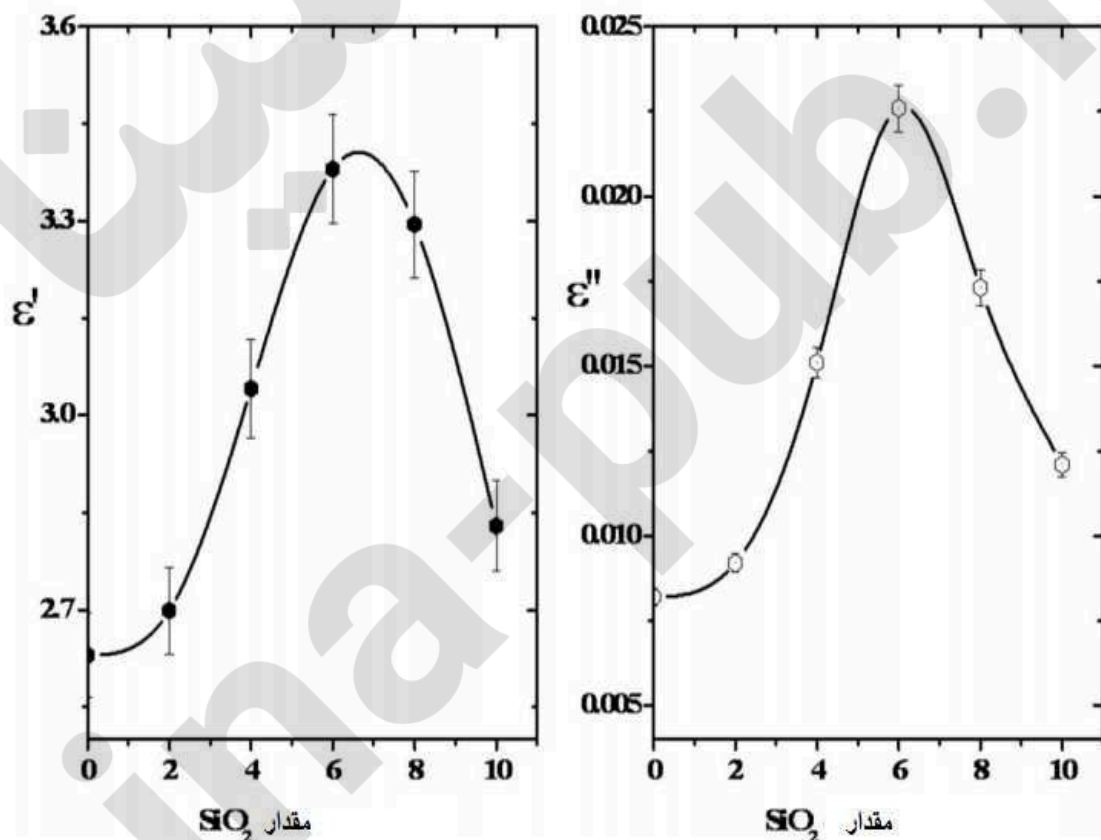
PS-10 wt% SiO2 و PS-4 wt% SiO2

در این شکل، انتشار دی الکتریک ( $\epsilon''$ ) بسیار گسترده بوده و حتی گسترده تر از مقادیر پیش بینی شده با تئوری دیبی است (43). به علاوه، طیف های  $\epsilon''$  نشان می دهند که علاوه بر رسانایی DC، بیش از یک مکانیسم استراحت انتظار می رود. میزان رسانایی برای افت دی الکتریک به صورت زیر توصیف می شود

$$\epsilon''_{\sigma} = \sigma_{dc} / \epsilon_0 \omega$$

که  $\sigma_{dc}$  رسانایی و  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$  F/m گذردهی خلا است.

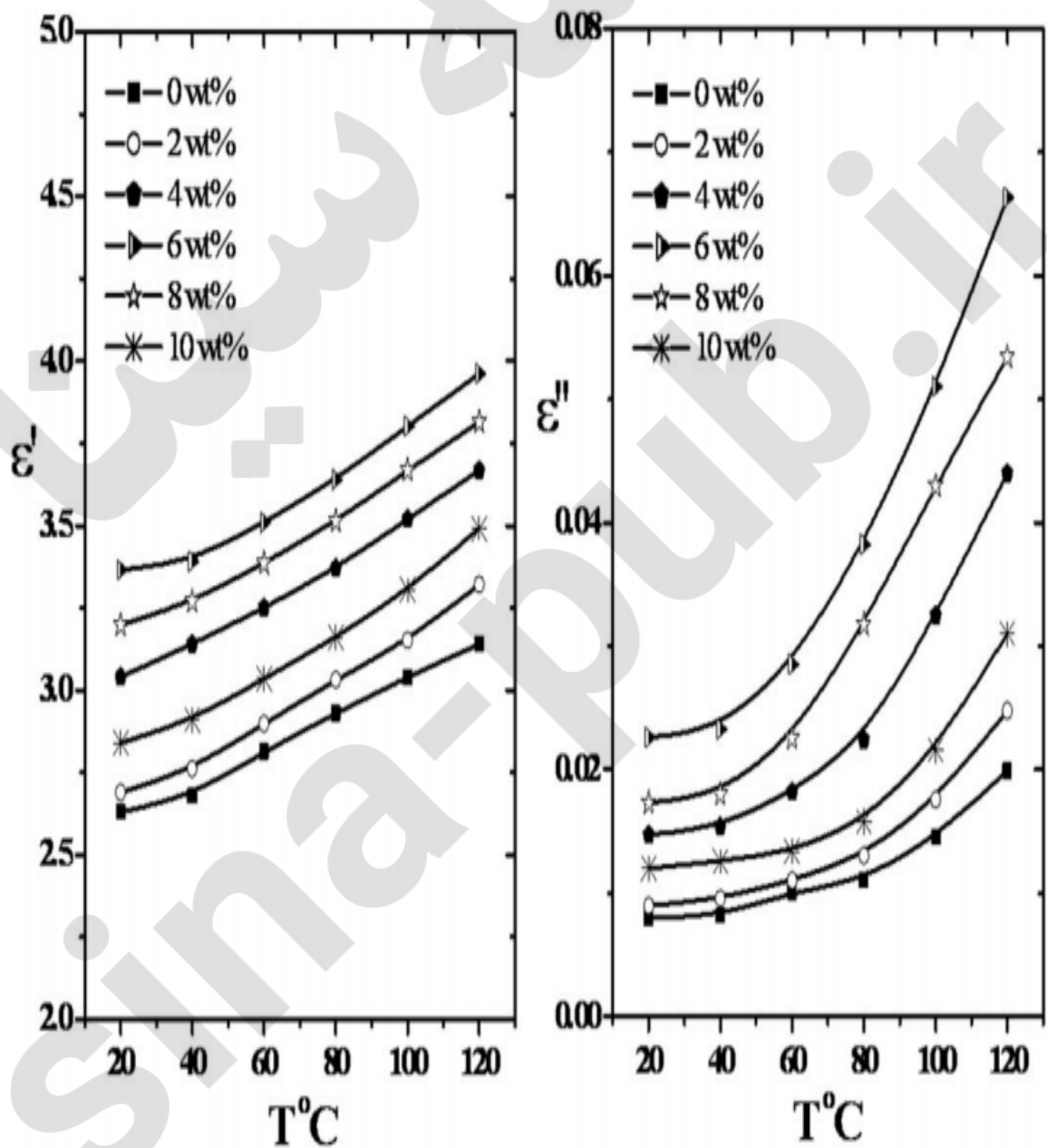
شکل 7 تغییر گذر دهی و افت دی الکتریک کامپوزیت های پلی استایرن را با محتوی سیلیسیم اکسید در فرمانس ثابت و دمای اتاق نشان می دهد. مقادیر هر دو  $\epsilon''$  و  $\epsilon'$  تا بیش از 6 درصد وزنی سیلیسیم اکسید افزایش یافته و سپس با مقدار سیلیسیم اکسید کاهش می یابد. افزایش در  $\epsilon'$  و  $\epsilon''$  با افزایش نانوذرات سیلیسیم ناشی از مقادیر پایین  $\epsilon'$  و  $\epsilon''$  پلی استایرن خالص است.



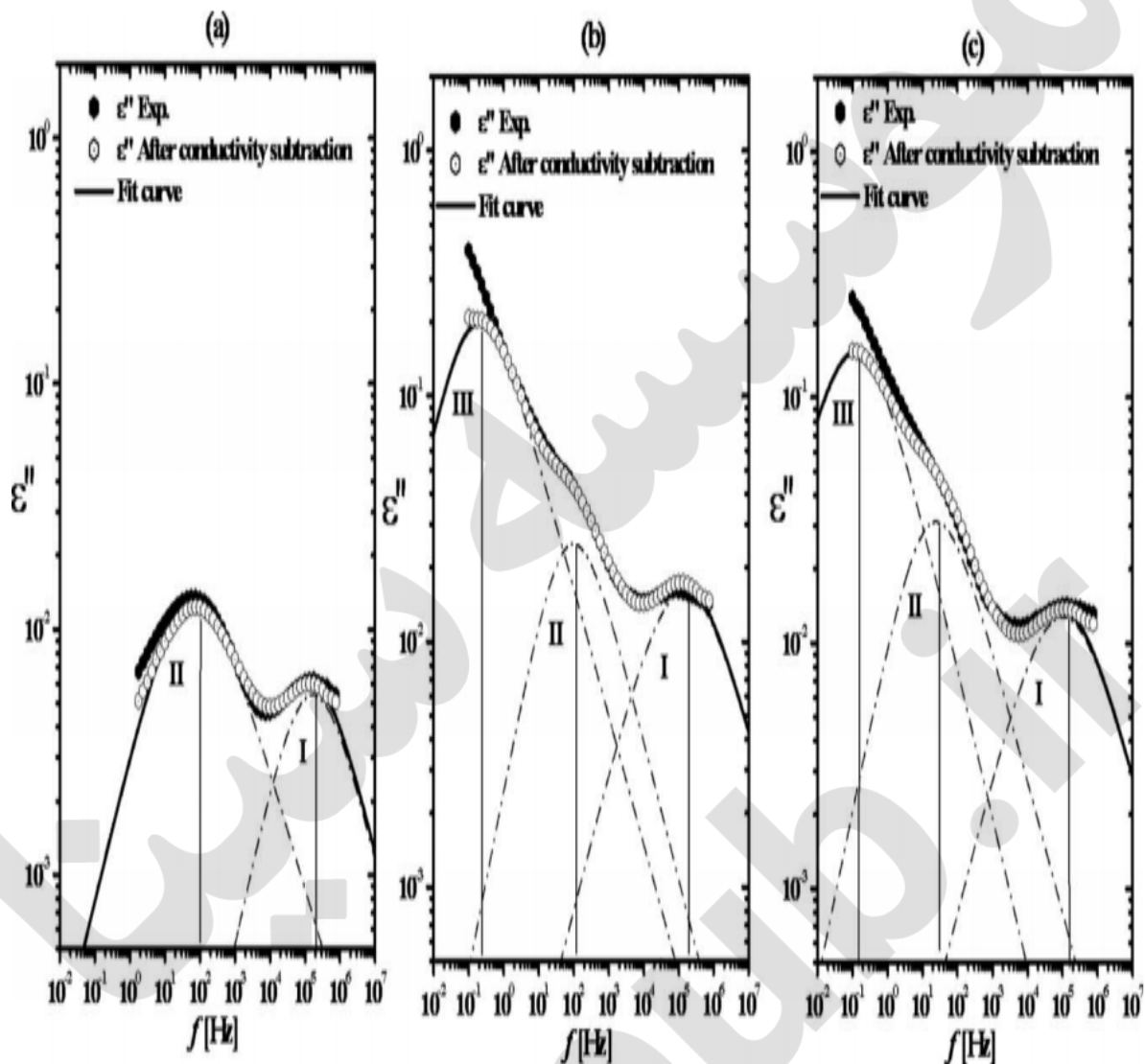
شکل 7: وابستگی گذردهی  $\epsilon'$  و افت دی الکتریک  $\epsilon''$  برای PS بر روی غلظت سیلیسیم

به علاوه، این افزایش در هر دو مقدار ناشی از حضور تعدادی از گروه های سیلانول است که بسیار قطبی می باشند. به علاوه، بار گذاری مواد پر کننده موجب افزایش تراکم می شود. این موجب کاهش جهت گیری دوقطبی ها شده و عامل کاهش هر دو مقدار است (46).

شکل 8 نشان می دهد که هر دو  $\epsilon'$  و  $\epsilon''$  با افزایش دما افزایش می یابند. این بهبود ناشی از افزایش تحرک حامل بار است. به علاوه، با افزایش دما، جهت گیری دوقطبی ها تسهیل شده و منجر به بهبود هر دو  $\epsilon'$  و  $\epsilon''$  می شود.



شکل 8: وابستگی گذر دهی  $\epsilon''$  و افت دی الکتریک  $\epsilon''$  برای کامپوزیت های PS و  $^{20}\text{S}/(\text{CTMS}/\text{SiO}_2)$  بر دما



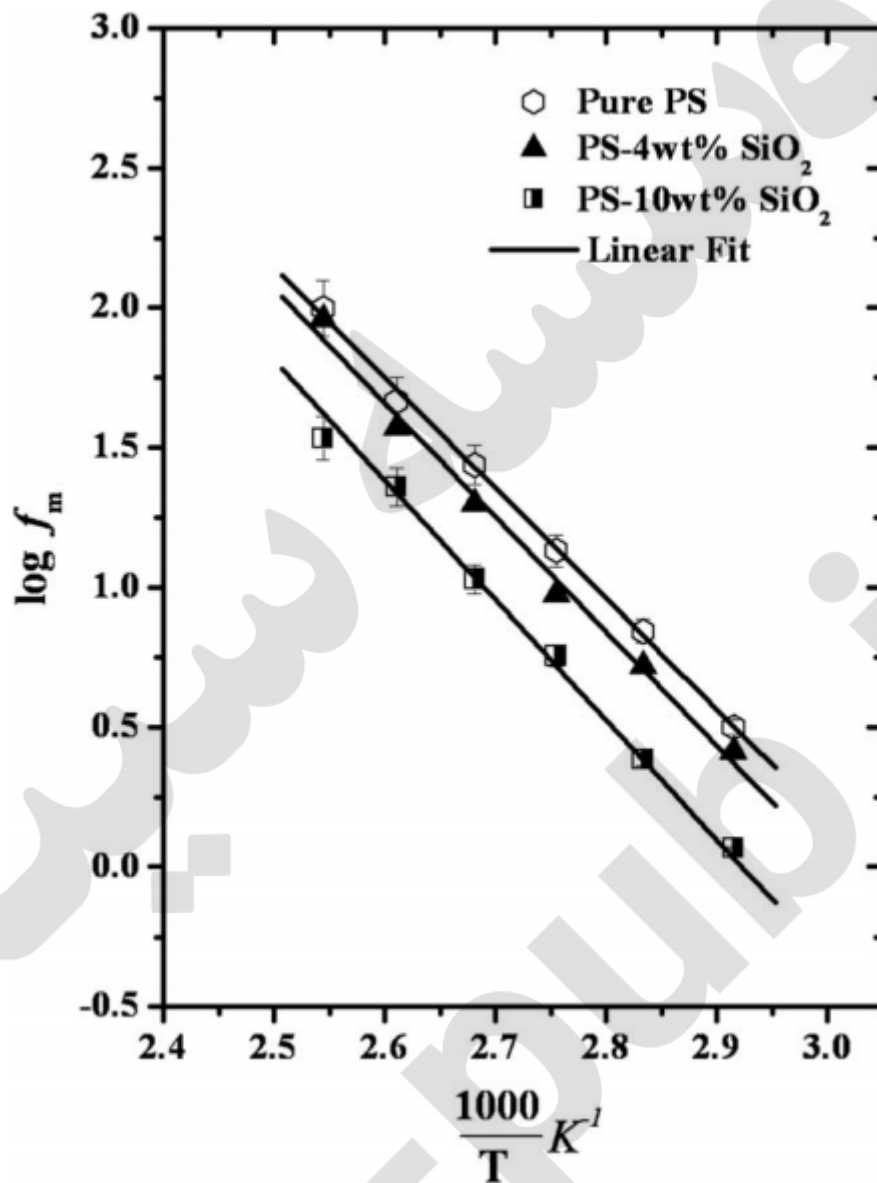
شکل 9: افت دی الکتریک  $\epsilon''$  در برابر فرکانس F برای پلی استایرن با غلظت های مختلف سیلیکا. الف: تجزیه

PS خالص، ب: PS-4 wt% SiO<sub>2</sub> و پ: PS-10 wt% SiO<sub>2</sub> به سه فرایند استراحت پس از تفریق

رسانایی در دمای 120 درجه.

داده های آزمایشی برای  $\epsilon''$  با استفاده از برنامه کامپیوتری بر اساس هاورلیگ نگامی تحلیل شد. طیف های دی الکتریک شامل بیشتر استراحت های دی الکتریک مشاهده شده در کامپوزیت های پلی استایرن هستند. داده های بدست آمده به طور گرافیک در شکل 9 نمایش داده شده اند. برای نمونه پلی استایرن خالص، داده ها پس از تفریق رسانایی DC با دو منطقه جذبی نشان داده شده اند. طیف های افت دی الکتریک دو ماکزیمم را نشان می دهند.

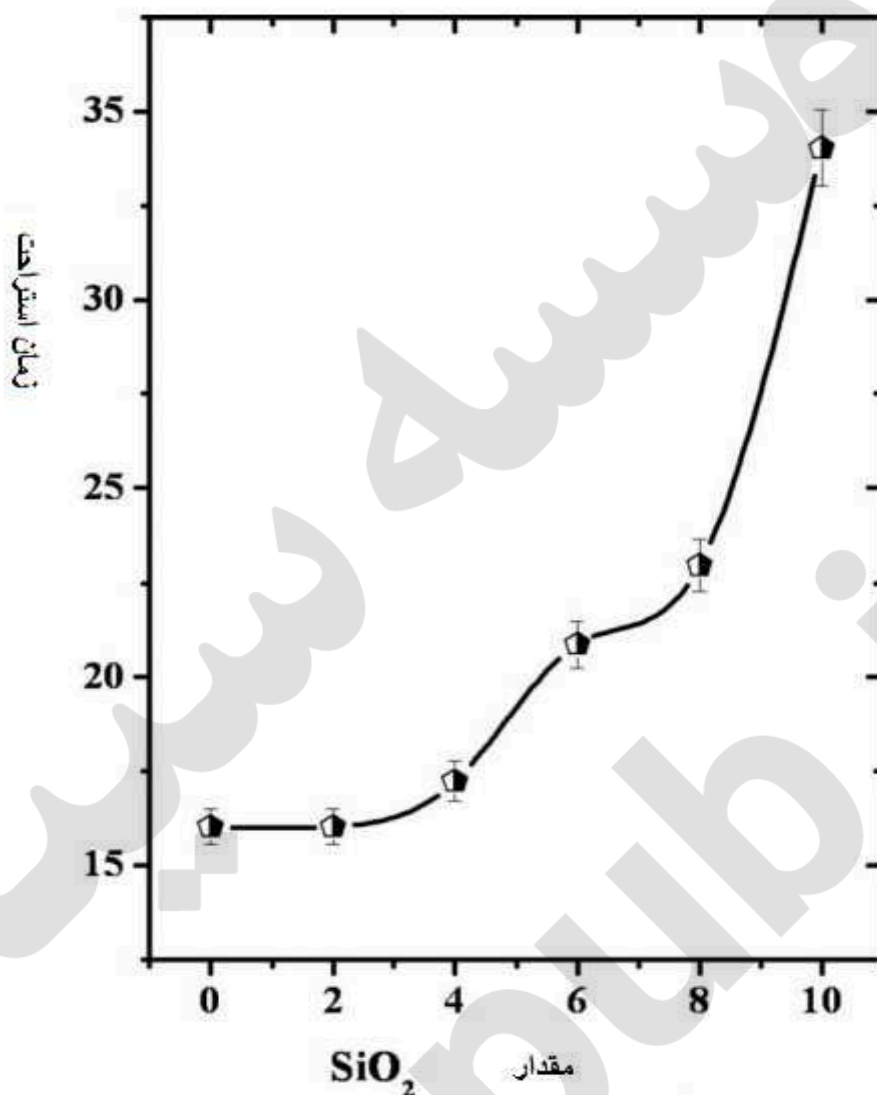
اولین ماکزیمم در فرکانس بالا دیده شده و ناشی از استراحت بتای ناشی از جهت گیری گروه های جانبی چسبیده به زنجیره اصلی است. موقعیت پیک فرایند بتا تحت تاثیر افزایش مقدار سیلیسیوم قرار نمی گیرد



شکل 10: وابستگی زمان استراحت  $\tau$  ( فرایند 2 ) برای کامپوزیت های پلی استایرن / سیلیسیوم بر روی مقدار سیلیسیوم

وابستگی دمایی فرایند استراحت با ترسیم نمودار فرکانس ماکزیمم در برابر دما تجزیه تحلیل شد. بر اساس شکل 10 می توان گفت که فرکانس ماکزیمم در دماهای بالا به دلیل بهبود حرکت حامل های بار در دمای بالا افزایش می یابد. این وابستگی دمایی استراحت دی الکتریک توسط رفتار نوع آرنیوس توصیف می شود. نمودار فرایند های

استراحت، یک خط مستقیم را نشان می دهند و بر اساس شیب خط، انرژی فعال سازی را می توان با معادله آرنیوس محاسبه کرد



شکل 11: زمان استراحت برای فرایندهای استراحت با توجه به مقدار سیلیس

$$f = f_0 \exp \left[ \frac{-E_A}{k T} \right]$$

که در آن  $E_A$  انرژی فعال سازی،  $f_0$  ضریب نمایی،  $K$  ثابت بولتزمن و  $T$  دمای مطلق است. انرژی فعال سازی فرایندهای 2) (در فرکانس متوسط) حدود 71-35-32.91 کیلوژول بر مول است. بالاترین مقدار انرژی فعال سازی اینفرایندها نشان دهنده این است که مقداری فعل و انفعال بین مولکول های PS و سیلیسیم اکسید رخ می دهد. این فعل و انفعالات عامل محدود سازی حرکت زنجیره های پلیمری در محیط اطراف است که موجب



کاهش حرکت بخش های درشت مولکولی PS می شود ، در حالی که فرایندهای استراحت به فرکانس پایین با قرار دادن سیلیسیم اکسید در ماتریس PS تغییر می کند/

به علاوه نتایج تحلیل در خصوص زمان استراحت برای فرایندهای استراحت در شکل 11 با توجه به محتوی سیلیسیم نشان داده شده است زمان استراحت با افزایش محتوی سیلیسیم افزایش می یابد که در شکل 10 نشان داده شده است. این افزایش ناشی از کاهش در درجه آزادی با افزایش محتوی پرکننده می باشد که در شکل 11 نشان داده شده است.

### نتیجه گیری

اندازه گیری زوایه تماس فیلم پوشش نانوکامپوزیت پلیمری، یک مقدار بالایی را نشان می دهد که برای پوشش های فوق ابگریز خودپاک شونده توصیه می شود. الگوهای XRD مویید حضور نانوذرات سیلیسیم در ماتریس پلی استایرن هستند. گذر دهی  $\epsilon'$  و کاهش دی الکتریک  $\epsilon''$  با افزایش مقادیر سیلیسیم ناشی از رطوبت پذیری سیلیسیم و PS کاهش می یابد. با افزایش غلظت سیلیسیم، جهت گیری دو قطبی ها کاهش یافته و منجر به کاهش هر دو مقدار کاهش و گذردهی شد. به علاوه،  $\epsilon'$  و  $\epsilon''$  با افزایش دما افزایش یافت. از طیف های دی الکتریک، می توان نتیجه گرفت که استراحت ترکیبات پلیمری بستگی به محتوی سیلیسیم و رطوبت پذیری ترکیبات اب گریز پلی استایرن و سیلیسیم دارد.