Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol.
(Persian),
Vol. 30, No. 4, 351-362
October - November 2017
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2017.1508

Grafting of Polystyrene Chains at the Edge of Graphene Nanolayers by "Grafting Through" Approach Using Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization

Hossein Roghani-Mamaqani*

Department of Polymer Engineering, Sahand University of Technology,
P.O. Box: 51335-1996, Tabriz, Iran.

Received: 4 April 2017, accepted: 30 July 2017

ABSTRACT

Edge-functionalized graphene nanolayers with polystyrene chains were prepared by a "grafting through" approach using reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. For this purpose, a double-bond-containing modifier (MD) was prepared. After edge-functionalization of graphene oxide (GO) using two different amounts of MD and preparation of modified graphenes (LFG and HFG), RAFT polymerization of styrene was applied to achieve functionalized GO with different densities of polystyrene chains. Fourier transform infrared spectroscopy showed that MD and polystyrene chains were grafted at the edge of GO. The gas chromatography results showed that conversion decreased by increasing the modified GO content and grafting density of the MD. The number-average molecular weight and polydispersity index of polystyrene chains were derived from gel permeation chromatography data. A greater content in modified graphene resulted in lower molecular weight of the attached polystyrene chains and an increase in their PDI value. Increase of grafting density of MD resulted in lower molecular weight of polystyrene chains with no considerable variation in PDI value. The thermogravimetric analysis results showed that char residues were about 45.1 and 46.8% for LFG and HFG, respectively. The amount of degradation ascribed to polystyrene increased with increase of grafting density of MD and decreased with increase of modified graphene content. The X-ray diffraction results were used for evaluation of interlayer spacing of graphene layers after functionalization process and studying the nanocomposites structure. The results of scanning electron microscopy and transmission electron microscopy analyses showed that graphene layers with high clarity turned opaque with lots of creases by oxidation and attachment of polystyrene chains.

Keywords:
polystyrene,
graphene nanolayers,
grafting through,
reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT),
grafting density

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: r.mamaghani@sut.ac.ir

Please cite this article using:
Roghani-Mamaqani H., Grafting of Polystyrene Chains at the Edge of Graphene Nanolayers by "Grafting Through" Approach Using Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 351-362, 2017.

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

پیوندزنی زنجیرهای پلی‌استیرن به لبه نانولایه‌های گرافن با روش پیوندزنی از میان با استفاده از پلیمرشدن انتقال زنجیر افزایشی- جدایشی برگشت‌پذیر

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌ام، شماره ۳،
صفحه ۳۶۲-۳۵۱، ۱۳۹۶
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2017.1508

حسین روغنی ممقانی*

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، دانشکده مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۹۹۶-۵۱۳۳۵

دریافت: ۱۳۹۶/۱/۱۵، پذیرش: ۱۳۹۶/۵/۸

چکیده

نانولایه‌های گرافن با لبه عامل‌دارشده با زنجیرهای پلی‌استیرن با روش پیوندزنی از میان و پلیمرشدن افزایشی-جدایشی برگشت‌پذیر (RAFT) تهیه شد. بدین منظور، ابتدا عامل اصلاح‌کننده با پیوند دوگانه (MD) تهیه شد. پس از اصلاح لبه گرافن اکسید (GO) با دو مقدار متفاوت از MD و تهیه گرافن‌های اصلاح‌شده با مقدار کم MD (LFG) و زیاد MD (HFG)، پلیمرشدن RAFT درجا برای پیوندزنی زنجیرهای پلی‌استیرن به لبه نانوصفحه‌ها با دو چگالی پیوند متفاوت به‌کار گرفته شد. آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز نشان داد، اصلاح‌کننده MD و زنجیرهای پلی‌استیرن بر لبه نانولایه‌ها پیوند خورده‌اند. رنگ‌نگاری گازی نشان داد، درصد تبدیل با افزایش مقدار گرافن اصلاح‌شده و نیز مقدار چگالی پیوند (CD) کاهش می‌یابد. متوسط عددی وزن مولکولی و شاخص پراکندگی با استفاده از روش رنگ‌نگاری ژل تراوایی بررسی شد. با افزایش مقدار گرافن اصلاح‌شده، وزن مولکولی زنجیرهای اتصال‌یافته کاهش و شاخص چندتوزیعی (PDI) آن‌ها افزایش یافت. با افزایش چگالی پیوند، وزن مولکولی کاهش یافته و PDI تغییر چندانی نمی‌کند. آزمون گرماوزن‌سنجی نشان داد، مقدار باقی‌مانده در دمای ۶۰۰°C برای LFG و HFG به ترتیب برابر با ۴۵/۱ و ۴۶/۸٪ بود. با افزایش چگالی پیوندی، مقدار تخریب مربوط به پلی‌استیرن افزایش و با افزایش مقدار گرافن کاهش یافت. نتایج پراش پرتو X برای بررسی فاصله بین صفحه‌های گرافن در اثر اصلاح به‌کار گرفته شد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی پویشی و عبوری نشان داد، وضوح صفحه‌های گرافن با اکسایش و پوشش با زنجیر پلی‌استیرن از بین رفته است.

واژه‌های کلیدی

پلی‌استیرن،
نانولایه‌های گرافن،
پیوندزنی از میان،
پلیمرشدن انتقال زنجیر افزایشی-جدایشی برگشت‌پذیر،
چگالی پیوند

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
r.mamaghani@sut.ac.ir

مقدمه

در سال‌های اخیر، نانوکامپوزیت‌های پلیمر-گرافن به علت وجود نانولایه‌های گرافن با خواص گرمایی و مکانیکی زیاد به همراه پلیمر آلی با خواص انعطاف‌پذیری زیاد در ماده، توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این مواد به علت خواص مکانیکی، مقاومت گرمایی و خواص الکتریکی قوی، کاربردهای زیادی در پوشش سطوح با خواص مطلوب، کاتالیزورها و سامانه‌های رهایش دارو یافته‌اند [۱]. فاصله بین‌لایه‌ای زیاد گرافن اکسید در مقایسه با گرافیت، امکان رسوخ مونومر و پلیمر را بیشتر فراهم می‌کند. افزون بر این، گروه‌های قطبی گرافن اکسید، نفوذ مولکول‌های آب‌دوست را به فضای بین‌لایه‌ای آن تسهیل می‌کند. تهیه گرافن اکسید از گرافیت باعث باقی‌ماندن گروه‌های اپوکسی، هیدروکسیل و کربوکسیل بر رو و لبه نانولایه‌ها می‌شود. بنابراین، عامل‌دارکردن گرافن را بسیار آسان می‌کند [۲]. روش معمول برای تهیه نانوکامپوزیت‌های گرافنی استفاده از پلیمرشدن درجاست. روش پلیمرشدن درجا شامل اختلاط پرکننده در مونومر یا محلولی از مونومر است که با واکنش پلیمرشدن به کامپوزیت پلیمری تبدیل می‌شود. از پلیمرشدن درجا برای تهیه کامپوزیت‌های با اتصالات کووالانسی بین ماتریس و گرافن بسیار استفاده شده است. درباره پرکننده‌های گرافنی، ابتدا مونومر در بین لایه‌های گرافن رسوخ داده می‌شود و سپس پلیمرشدن به از هم گسیختگی نانولایه‌ها منجر می‌شود.

با گسترش روش‌های پلیمرشدن و به‌وجود آمدن روش‌های پلیمرشدن زنده، امکان تهیه پلیمرهای با ساختار مولکولی معین و نیز وزن مولکولی از پیش‌تعیین شده فراهم شده است [۳]. روش‌های رادیکالی زنده نظیر پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) [۴،۵]، پلیمرشدن رادیکالی با واسطه نیتروکسید (NMP) [۶]، پلیمرشدن انتقال زنجیر افزایشی- جدایشی برگشت‌پذیر (RAFT) [۷،۸] بدین منظور به‌کار گرفته شده‌اند. از میان روش‌های پلیمرشدن رادیکالی زنده، روش RAFT به دلیل مقدار حساسیت کمتر به ناخالصی‌ها، نحوه رشد بسیار مشابه با پلیمرشدن رادیکالی و نیز آسان‌بودن شرایط کاری آن مانند دما و فشار بیش از سایر روش‌های پلیمرشدن رادیکالی زنده مورد توجه قرار گرفته است. مونومرهای مختلفی مانند مونومرهای استیرنی، آکریلات‌ها، متاکریلات‌ها، آکریلونیتریل، آکریل‌آمیدها وآکریلیک‌اسیدها با این روش قابل پلیمرشدن هستند.

پیشرفت‌های اخیر در روش‌های پلیمرشدن کنترل‌شده امکان کنترل دقیق ساختار پلیمر متصل‌شونده به سطح مواد و چگالی اتصالات سطح را فراهم می‌کند. روش‌های پیوندزنی پلیمرها ابزار متنوع و پرکاربردی برای اصلاح کووالانسی مواد فراهم می‌کنند. این روش‌ها به سه روش عمده پیوند به، پیوند از و پیوند از میان دسته‌بندی می‌شوند [۹]. در روش پیوند به، پلیمر دارای گروه عاملی مناسب، با سطح مواد واکنش می‌دهد تا زنجیرهای متصل‌شده به روش شیمیایی حاصل شوند. با وجود این، در روش مزبور به دلیل ممانعت فضایی ایجاد شده از راه زنجیرهای متصل‌شده قبلی، نفوذ زنجیرهای پلیمر بعدی روی سطح رفته رفته مشکل‌تر و این موضوع به چگالی اتصالات سطحی کمتر منجر می‌شود. در روش پیوند از، آغازگرها از ابتدا به سطح متصل شده و پلیمرشدن از سطح شروع می‌شود. چون نفوذ مونومرها به‌وسیله زنجیرهای پلیمر موجود روی سطح متوقف نمی‌شود، احتمال دست‌یافتن به چگالی اتصالات زیاد با این روش بیشتر است. در روش پیوند از میان، از سطحی استفاده می‌شود که با اصلاح‌کننده دارای پیوند دوگانه است.

پیوند دوگانه اصلاح‌کننده نظیر پیوند دوگانه مونومر عمل می‌کند و باعث درگیرشدن سطوح غیرآلی با زنجیرهای در حال رشد می‌شود. تهیه نانوکامپوزیت درجای پلیمری با استفاده از روش RAFT معمولاً به دو روش پیوند از و پیوند از میان انجام گرفته است. روش پیوند از به دو زیرگروه R و Z تقسیم می‌شود [۱۰]. در روش گروه R، عامل RAFT از راه گروه ترک‌کننده R به سطح زیرلایه متصل می‌شود. زیرلایه جامد به‌عنوان بخشی از گروه ترک‌کننده R عمل می‌کند و در نتیجه رادیکال‌های در حال رشد روی بخش انتهایی پلیمر متصل به سطح قرار می‌گیرند و رشد زنجیرهای پلیمر را آسان می‌کنند. این روش شبیه روش پیوند از است [۱۳-۱۱]. در روش گروه Z، عامل RAFT از راه گروه Z پایدارکننده به سطح زیرلایه وصل می‌شود. از آنجا که عامل RAFT در این روش به‌طور همیشگی به سطح می‌چسبد، این روش شبیه روش پیوند به است. رادیکال‌های پلیمری پیش از اینکه از راه واکنش‌های انتقال زنجیر با عامل‌های RAFT پیوند زده شده به سطح زیرلایه متصل شوند، همواره در حال رشد هستند [۱۴،۱۵].

مطابق با مراجع، تهیه نانوکامپوزیت پلیمری به روش پیوند از میان بسیار کم گزارش شده است. روغنی ممقانی و همکاران [۱۶] خاک‌رس اصلاح‌شده با اصلاح‌کننده دارای پیوند دوگانه را برای بررسی اثر محدودکنندگی صفحه‌های خاک‌رس بر واکنش ATRP استیرن به‌کار بردند. در این کار زنجیرهای پلیمری آزاد و اتصال‌یافته به صفحه‌های خاک‌رس به‌عنوان ابزاری برای بررسی اثر محدودکنندگی نانولایه‌ها بر پلیمرشدن به‌کار گرفته شدند. Nakata و همکاران [۱۷] نانوذرات سیلیکا را با ۳-متاکریلوکسی‌پروپیل‌دی‌متیل‌کلروسیلان در THF گرما دادند و نانوذرات سیلیکای عامل‌دارشده با متاکریلات (SiO_2-MMA) به‌دست آوردند. آن‌ها با افزودن تعلیق نانوذرات

SiO_2-MMA به مونومر متاکریلات نانوکامپوزیت‌های سیلیکا-پلی‌متیل‌متاکریلات سنتز کردند. از مزیت‌های روش مزبور این است که نانوذرات اصلاح‌شده با متاکریلات پراکنش نسبتاً پایداری دارند. بنابراین، احتمال تجمع ذرات را کاهش می‌دهد که گاهی در روش‌های چندمرحله‌ای پیوند از مشاهده می‌شود. دومین مزیت روش پیوند از میان، این است که با استفاده از آن می‌توان از مقدار سیلیکای یکسانی برای رسیدن به وزن‌های مولکولی مختلف استفاده کرد. این موضوع برخلاف روش پیوند از است که در آن مقدار سیلیکا و غلظت عامل RAFT به‌شدت به‌هم وابسته‌اند. همچنین، Yang و همکاران نانوله‌های کربن پوشش‌یافته با پلی(وینیل‌ایمیدازول) را با روش پیوند از میان سنتز کردند [۱۸].

مرور منابع نشان می‌دهد، استفاده از واکنش پیوندزنی از میان صفحه‌های گرافن از لبه نانولایه‌ها با پلی‌استیرن با روش پلیمرشدن RAFT تاکنون گزارش جامعی ارائه نشده است. در این کار، هدف استفاده از پلیمرشدن RAFT در تهیه نانولایه‌های گرافنی اصلاح‌شده با زنجیرهای پلی‌استیرن با چگالی‌های متفاوت پیوندی از لبه نانولایه‌ها و بررسی اثر چگالی‌های متفاوت پیوندی بر سینتیک واکنش پلیمرشدن RAFT در محیط محدود لبه گرافن و خواص گرمایی محصول است. برای این کار تهیه اصلاح‌کننده گرافن اکسید (GO) و اصلاح آن با مقدار متفاوت اصلاح‌کننده از روی گروه‌های کربوکسیلی لازم است. اگر عامل اصلاح روی نانولایه‌ها گرافن دارای پیوند دوگانه باشد، می‌تواند به‌عنوان گروه لازم واکنش پیوند از میان باشد. در این حالت، افزون بر تهیه زنجیرهای پلی‌استیرن اتصال یافته به لبه نانولایه‌ها، مقدار متفاوت پیوند پلی‌استیرن و تفاوت سینتیکی زنجیرهای حاصل با زنجیرهای آزاد تشکیل شده می‌تواند بررسی شود. نام گذاری نمونه‌های گرافنی، پلیمری و نانوکامپوزیتی در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- نام‌گذاری نمونه‌ها.

نام نمونه	توضیحات
MD	عامل اصلاح دارای پیوند دوگانه
PS	پلی‌استیرن
G	گرافیت
GO	گرافن اکسید
LFG	گرافن اکسید اصلاح‌شده با مقدار کم MD
HFG	گرافن اکسید اصلاح‌شده با مقدار زیاد MD
NLx	نانوکامپوزیت پلی‌استیرن با X درصد وزنی از LFG
NHx	نانوکامپوزیت پلی‌استیرن با X درصد وزنی از HFG
APSLx	گرافن پیوندخورده به زنجیرهای پلی‌استیرن به‌دست آمده از NLx
APSHx	گرافن پیوندخورده به زنجیرهای پلی‌استیرن به‌دست آمده از NHx

تجربی

مواد

استیرن (Aldrich، ٪۹۹) از ستون پرشده با آلومین خنثی عبور داده شده و پس از خشک‌کردن با کلسیم هیدرید در فشار کاهش یافته تقطیر شد (۶۵°C در ۳۵ mmHg). آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN، Acros) برای حذف ناخالصی‌ها و افزایش خلوص در متانول حل شد و برای تشکیل مجدد بلورها در دمای ۰°C قرار گرفت. عامل RAFT با نام ۲-(دودسیل تیوکربنوتیوییل تیو)-۲-متیل پروپیونیک اسید (DDMAT،Aldrich، ٪۹۸) بدون خالص‌سازی استفاده شد. گرافیت (Merck) با چگالی ۲/۲ g/cm^3 به‌عنوان ماده اولیه برای تهیه گرافن و گرافن اکسید استفاده شد. پتاسیم پرمنگنات ($KMnO_4$، Sigma-Aldrich)، سدیم نیترات ($NaNO_3$، Sigma-Aldrich، ٪۹۹) و سولفوریک اسید (H_2SO_4، Merck، ٪۹۸) به‌عنوان اکسنده‌های قوی برای اکسایش گرافیت استفاده شدند. ۳-(کلرودی‌متیل سیلیل) پروپیل متاکریلات (MCS، Aldrich، ٪۸۵) به‌عنوان عامل اصلاح سطحی گرافن از روی گروه‌های کربوکسیل به‌کار گرفته شد. N،N´-دی‌سیکلوهگزیل‌کربودی‌ایمید (DCC ، وAldrich، ٪۹۹) و ۴-دی‌متیل‌آمینوپیریدین (Aldrich، DCC، ٪۹۹)، بوتیلن گلیکول (BG)، آنیسول، دی‌متیل‌فرمامید (DMF)، تتراهیدروفوران (THF)، کلروفرم، اتانول و متانول نیز بدون عملیات جانبی خاصی استفاده شدند.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، طیف‌سنج FTIR ساخت Bruker، رنگ‌نگار ژل‌تراوا (GPC, Waters 2000 Agilent1100)، رنگ‌نگار گازی (GC, Agilent-6890N)، دستگاه پراش پرتو X Siemens D5000، میکروسکوپ الکترونی پویشی Philips XL30 و میکروسکوپ الکترونی عبوری Philips EM 208 ساخت هلند و دستگاه لایه‌نشانی طلا ساخت شرکت BAL-TEC سوئیس به‌کار گرفته شد.

روش‌ها

تهیه اکسید گرافن (GO)

گرافن اکسید با استفاده از روش Hummers اصلاح‌شده و از منبع گرافیت به‌دست آمد [۱۹]. بدین منظور، ۱/۵ g نیترات سدیم و ۳ g گرافیت در راکتور سه‌دهانه ۳۰۰ mL ریخته شد. راکتور دوجداره مزبور به سیرکولاتور روغن وصل شد. سپس، ۱۸۰ mL سولفوریک اسید به مخلوط اضافه شد. پس از ۱۵ min همزدن مخلوط در دمای محیط، ۹ g پتاسیم پرمنگنات به نحوی به مخلوط اضافه شد تا دمای مخلوط از ۲۰°C بیشتر نشود. سپس، دما تا ۳۵°C افزایش یافته و همزدن در این دما به‌مدت ۷ h ادامه یافت. بلافاصله ۹ g پرمنگنات پتاسیم به مخلوط اضافه شد و همزدن به‌مدت ۱۲ h در دمای ۳۵°C ادامه یافت. سپس، محتوای راکتور با ۶۰۰ mL آب یون زدوده شده رقیق شد. ۳۰ mL هیدروژن پراکسید ۳۰٪ حجمی برای کاهش پتاسیم پرمنگنات واکنش نداده به مخلوط اضافه شد. پس از جداسازی به روش مرکزگریزی و شستن محصول با هیدروکلریک اسید (۰/۱ حجمی نسبت به آب)، محصول تر به‌دست‌آمده سه مرتبه با آب مقطر شست‌وشو داده شد تا pH محیط به ۷ برسد. پس از فراصوت‌دهی محصول در آب و مرکزگریزی مجدد، پودر گرافن اکسید با خشک‌کردن درون گرم‌خانه خلأ در دمای ۶۵°C به‌دست آمد.

تهیه اصلاح‌کننده دارای پیوند دوگانه

تهیه اصلاح‌کننده دارای پیوند دوگانه (MD) مطابق با مراجع انجام شد [۲۰]. بوتان دی‌ال (۱۷/۷۲ mL، ۰/۲ mol)، ۱۰۰ mL از THF و ۴ mL تری‌اتیل آمین به راکتور اضافه شد و تحت همزدن در محیط نیتروژن در دمای ۷۰°C قرار گرفت. سپس، ۳- (کلرودی‌متیل سیلیل) پروپیل متاکریلات (MCS، ۴/۳۶ mL ، ۰/۰۲ mol) در ۵۰ mL از THF به محلول اضافه شده و همزدن در دمای ۷۰°C به‌مدت ۲۴ h ادامه یافت. پس از آن، رسوب جمع‌آوری شد و حلال باقی‌مانده در محصول مایع تبخیر شد. مایع باقی‌مانده در ۲۰۰ mL آب یون‌زدوده پراکنده و استخراج مواد واکنش نداده با کلروفرم انجام شد. فاز آلی با منیزیم سولفات خشک شده و حلال آن تبخیر شد. پس از تقطیر در خلأ، ۲/۶۳ g مایع زردرنگ به‌عنوان محصول MD به‌دست آمد.

تهیه گرافن اصلاح‌شده با پیوند دوگانه با چگالی پیوندی متفاوت (LFG و HFG)

واکنش ترکیب ماده اصلاح‌کننده دارای پیوند دوگانه با گروه‌های کربوکسیل GO با توجه به مراجع به ترتیب زیر انجام شد [۲۱]:

۰/۵ g از GO در ۱۵۰ mL DMF به‌مدت ۱ h همزده شد. سپس، به‌مدت ۱۵ min در معرض فراصوت قرار گرفت تا به مخلوط تقریباً یکنواختی تبدیل شود. سپس، MD (۲/۸۲ g، ۱۰/۲۹ mmol برای نمونه با چگالی زیاد و ۰/۵۶۴ g، ۲/۰۵۸ mmol برای نمونه با چگالی کم) به مخلوط اضافه شد و همزدن تا انحلال کامل آن ادامه یافت. پس از اضافه‌کردن ۶ g از DCC (۳۱/۳۰ mmol) و ۰/۴۵ g از DMAP (۳/۶۹ mmol) طی ۲۰ min به راکتور، همزدن به‌مدت ۱۶ h در دمای محیط ادامه یافت. با فیلترکردن محصول با ۵۰ mL DMF و شست‌وشو با همان مقدار DMF به تعداد دو مرتبه و درنهایت خشک‌کردن درون گرم‌خانه خلأ در دمای ۶۵°C، نانولایه‌های گرافنی دارای پیوند دوگانه در لبه‌ها در چگالی‌های پیوندی متفاوت (LFG و HFG) حاصل شد.

تهیه پلی‌استیرن (PS) و نانوکامپوزیت‌های آن (NLx و NHx) با روش پلیمرشدن RAFT

پلیمرشدن RAFT استیرن در سامانه طراحی‌شده اختصاصی انجام شد. برای این کار، نسبت مولی مونومر استیرن، عامل RAFT و آغازگر AIBN برابر ۱/۴/۱۰۰۰ درنظر گرفته شد. بنابراین، مقدار ۲۰/۱۶ mL (۰/۱۷۵ mmol) مونومر استیرن، ۰/۲۵۵ g عامل RAFT، ۲۸/۷ mg آغازگر AIBN و ۱۰ mL از THF به محتویات راکتور اضافه شد. جو راکتور با نیتروژن جایگزین و مخلوط به‌مدت ۲ h همزده شد تا همگن شود. پس از اتمام اختلاط، محتویات داخل راکتور به‌طور مساوی (۲/۵ mL) به ظروف نمونه منتقل و پس از خارج‌کردن اکسیژن درب ظروف نمونه بسته شد. ظروف نمونه به سامانه طراحی شده در دمای ۷۰°C منتقل شد. برای تعیین درصد تبدیل، در ابتدای واکنش یکی از ظروف نمونه به‌عنوان نمونه شاهد برداشته شد. شیشه‌های نمونه در زمان‌های مختلف واکنش برای تعیین درجه تبدیل، وزن مولکولی، شاخص پراکندگی و بررسی سینتیک واکنش برداشته شدند. سنتز نانوکامپوزیت‌ها هم به روش مشابه انجام شد. با این تفاوت که LFG و HFG در ۵ mL از DMF مخلوط شده و به‌مدت ۲ h تحت اختلاط همزن و ۱۵ min تحت اختلاط فراصوت قرار گرفت و در مرحله اول به محتویات راکتور اضافه شد.

جدایش زنجیرهای آزاد و پیوندیافته پلی‌استیرن (APSLx و APSHx) از گرافن

برای جداشدن پلیمرهای رها از صفحه‌های گرافن، ابتدا مقداری از نانوکامپوزیت تهیه شده در DMF حل شد و درون دستگاه مرکزگریز با سرعت زیاد قرار گرفت. بدین ترتیب، نانولایه‌ها و زنجیرهای پلیمری پیوندیافته از زنجیرهای پلیمری رها جدا شدند. با استفاده از کاغذ

صافی با قطر منفذ کمتر از ۰/۲ µm جدایش کامل زنجیرهای پلیمری رها فراهم شد. زنجیرهای پلیمری پیوندیافته به سطح نانولایه‌ها با شست‌وشوی کاغذ صافی در حلال DMF پراکنده شدند. با تبخیر حلال، نانوکامپوزیتی حاصل شد که زنجیرهای پلیمری پیوندی را داراست. برای جدایش زنجیرهای اتصال‌یافته، نمونه‌های گرافنی پیوندیافته با پلی‌استیرن در ۱۰۰ mL THF پراکنده و ۳ h همزده شدند. ۳۰ mL محلول ۱ مولار KOH در اتانول به مخلوط افزوده و در دمای ۸۰°C به‌مدت ۷۲ h بازروانی شد تا پیوند استری میان زنجیرهای پلیمری با سطح گرافن آبکافت شود. زنجیرهای جداشده با استفاده از روش مرکزگریزی با سرعت ۱۰۰۰۰ rpm به‌مدت ۳۰ min و صاف‌کردن با صافی PTFE جدا شدند. محلول به‌دست‌آمده برای رسوب‌دهی پلیمر موجود قطره‌قطره به ۵۰۰ mL متانول اضافه شد. در نهایت، پلیمر حاصل به‌مدت ۲۴ h در دمای ۶۵°C درون گرم‌خانه خلأ خشک شد [۲۲].

شناسایی

طیف FTIR در محدوده طول موج cm^{-1} ۴۰۰۰ – ۴۰۰ به‌دست آمد. به‌طور متوسط برای هر نمونه ۲۴ مرتبه پویش انجام شد. برای این آزمون، پودر نمونه‌ها در قرص KBr زیر فشار bar ۰/۰۱ پخش‌شدند. مقدار درصد تبدیل با روش رنگ‌نگاری گازی تعیین شد. بدین ترتیب که نمونه‌هایی در زمان‌های متفاوت از محتویات راکتور گرفته شد و با روش رنگ‌نگاری گازی مقدار استیرن واکنش نداده (مونومر موجود در محیط) اندازه‌گیری شده و از حلال آنیسول نیز به‌عنوان شاخص استفاده شد. متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی و توزیع آن با روش رنگ‌نگاری ژل‌تراوایی تعیین شد. ماده مرجع پلی‌استیرن استاندارد و حلال مدنظر THF با سرعت mL/min ۱ در دمای ۳۰°C بود. الگوهای پراش پرتو X (XRD) در محدوده زاویه 2θ برابر ۳۵°–۵ با استفاده از پرتو با طول موج nm ۱/۵۴۰۵۶ در دمای محیط به‌دست آمدند. از سرعت پویش معادل با °/s ۰/۰۲ و ولتاژ و جریان به ترتیب برابر با kV ۳۵ و mA ۲۰ استفاده شد. برای مشاهده سطح نمونه‌های گرافن از میکروسکوپ الکترونی پویشی با ولتاژ kV ۱۷ استفاده شد. برای پوشش سطح نمونه‌ها با طلا از روش رسوب‌دهی فیزیکی بخار (physical vapor deposition) با دستگاه لایه‌نشانی طلا استفاده شد. برای بررسی عینی و کیفی پوشش نانولایه‌ها در بستر پلیمری از روش TEM استفاده شد. بدین منظور، میکروسکوپ الکترونی عبوری با ولتاژ kV ۸۰ به‌کار گرفته شد. آماده‌سازی نمونه برای آزمون مزبور با رسوب لایه نازکی از نمونه با پراکنش تعلیق نمونه در اتانول روی گرید انجام گرفت.

نتایج و بحث

نانولایه‌های گرافن اصلاح‌شده با زنجیرهای پلی‌استیرن از لبه به روش پلیمرشدن RAFT تهیه شد. برای این کار، ابتدا عامل اصلاح‌کننده گرافن دارای پیوند دوگانه (MD) تهیه شد و پس از اصلاح لبه گرافن اکسید با دو مقدار متفاوت از MD، گرافن‌های اصلاح‌شده (LFG و HFG) به‌دست آمد. سپس، پلیمرشدن RAFT درجا برای اتصال زنجیرهای پلی‌استیرن حاصل به لبه نانولایه‌ها و تهیه گرافن اصلاح‌شده با زنجیر پلی‌استیرن با چگالی متفاوت به‌کار گرفته شد (طرح ۱). بسته به چگالی پیوندی، مقدار جایگزینی عامل اصلاح‌کننده دارای پیوند دوگانه روی گروه‌های کربوکسیلی می‌تواند متفاوت باشد. نتیجه این عامل‌دارکردن وجود پیوند دوگانه روی نانولایه‌های گرافن است که به‌عنوان محل انجام واکنش پیوند از میان و اتصال پلیمر است.

شکل ۱ طیف FTIR مربوط به نمونه‌های G، GO، HFG، NL3 و NH3 را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج، پس از اکسایش گرافن، پیک‌های جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (O–H) در عدد موجی cm^{-1} ۳۴۰۲، ارتعاش کششی گروه کربوکسیل (C=O) در عدد موجی cm^{-1} ۱۷۳۳ و ارتعاش مربوط به گروه اپوکسی (C–O–C) در اعداد موجی ۸۴۵ و cm^{-1} ۱۰۵۹ مشاهده می‌شود [۲۳]. درباره HFG، پیک در محدوده عدد موجی cm^{-1} ۲۸۱۷–۲۹۷۴ به ارتعاش کششی گروه‌های C–H نسبت داده شد [۱۷،۲۴]. پیک موجود در عدد موجی cm^{-1} ۱۴۳۷ مربوط به ارتعاش خمشی گروه‌های C–H متیلنی MD است [۱۷،۲۴]. دو پیک در محدوده اعداد موجی ۱۱۸۵ و cm^{-1} ۱۳۰۵ مربوط به ارتعاش ساختاری گروه –C–CO–O– در گروه متاکریلوکسی است [۲۵]. ارتعاش کششی گروه Si–O در عدد موجی cm^{-1} ۱۰۹۱ قابل مشاهده است. افزایش سطح زیر پیک ارتعاش کششی پیوند دوگانه کربن در cm^{-1} ۱۵۶۹ و گروه کربوکسیل در cm^{-1} ۱۶۲۶ دلیلی بر اتصال گروه MD روی سطح صفحه‌های گرافنی است [۱۷،۲۶]. در نمونه‌های PS و نانوکامپوزیت‌ها، پیک‌های موجود در اعداد موجی ۱۵۸۲ و cm^{-1} ۲۸۹۸ به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی

طرح ۱– تهیه گرافن با اتصال زنجیر پلی‌استیرن و زنجیرهای آزاد پلی‌استیرن به روش پلیمرشدن RAFT.

شکل ۱- طیف FTIR مربوط به G، GO، HFG و نانوکامپوزیت‌ها با ۳٪ وزنی گرافن اصلاح‌شده.

پیوندهای دوگانه کربنی و ارتعاش‌های کششی گروه C–H موجود در گروه‌های متیلنی است. ارتعاش‌های خمشی نامتقارن پیوند C–H مربوط به گروه‌های متیلنی در عدد موجی ۱۴۳۱ cm^{-1} مشاهده شد. ارتعاش‌های کششی گروه C=S باعث ظهور پیک در محدوده ۱۰۱۷ cm^{-1} شده است. وجود پیک‌های مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای Si–O و C=O در طیف مربوط به نمونه‌های نانوکامپوزیتی NL3 و NH3 حاکی از زنجیرهای پلی‌استیرنی در کنار صفحه‌های گرافنی است. مجموعه پیک‌ها در ۳۰۶۲، ۳۰۱۸، ۲۹۱۱، ۷۴۴ و ۶۸۸ cm^{-1} ناشی از وجود زنجیرهای پلی‌استیرن است [۲۷]. یادآور می‌شود، با وجود نانولایه‌های گرافن در نانوکامپوزیت‌ها جابه‌جایی جزئی در مکان پیک‌های مشخصه مشاهده می‌شود.

شکل ۲ نمودار توزیع وزن مولکولی زنجیرهای پلی‌استیرن (PS) و پلی‌استیرن اتصال‌یافته را با افزایش مقدار نانولایه‌ها با چگالی زیاد و کم پیوند دوگانه (APSH2، APSH4، APSL2 و APSL4) نشان می‌دهد. با توجه به نتایج، با افزایش مقدار گرافن، وزن مولکولی زنجیرهای اتصال‌یافته کاهش یافته است. دلیل این موضوع، درگیری مقدار بیشتری از آغازگر به صورت زنجیر کم‌فعال است. بنابراین، زنجیرهای فعال رشد می‌کنند و در نهایت، مقدار زیاد زنجیر کم‌فعال به دلیل کاهش غلظت موضعی مونومر، وزن مولکولی کم می‌شود [۱۶،۲۸]. این در حالی است که افزایش PDI، با افزایش مقدار گرافن مشاهده می‌شود [۲۹]. زیرا گرافن‌های اصلاح‌شده به‌عنوان ناخالصی دارای عامل‌های اکسیژن‌دار زیاد باعث کاهش کارایی عامل RAFT و افزایش PDI می‌شوند. درضمن، کاهش وزن مولکولی در واکنش‌های زنده، موجب افزایش PDI می‌شود. افزون براین، زنجیرهای اتصال‌یافته به دلیل نزدیکی سرهای درگیر زنجیر، امکان اختتام بیشتری را دارند که این نیز باعث افزایش مقادیر PDI می‌شود [۱۶،۲۸]. با توجه به نتایج، با ازدیاد چگالی پیوندی، وزن مولکولی کاهش و PDI تغییر چندانی نمی‌کند. کاهش وزن مولکولی به دلیل افزایش مقدار پیوند دوگانه درگیر روی نانولایه‌هاست. در این صورت مونومرهای نفوذ کرده بین تعداد بیشتری زنجیر تقسیم می‌شوند و بنابراین وزن مولکولی زنجیرهای پیوندی کاهش می‌یابد. کاهش تحرک زنجیرهای پیوندی دلیل دیگری بر کاهش وزن مولکولی است. انتظار می‌رفت، به دلیل افزایش احتمال برخورد سرهای رشدکننده زنجیر با افزایش تعداد آن‌ها PDI افزایش یابد که نتایج حاکی از این مطلب نیست. وجود زنجیرهای با وزن مولکولی کم در زنجیرهای اتصال‌یافته که با افزودن مقدار گرافن‌های اصلاح‌شده بر تعداد آن‌ها افزوده می‌شود، نشان از اختتام سریع اولیه یا غیرفعال‌شدن تعدادی از زنجیرها در اثر ممانعت فضایی نانولایه‌های گرافن اصلاح‌شده و بنابراین عدم امکان رشد کامل آن‌ها دارد. افزون براین، نتایج حاصل از GC نشان می‌دهد، درصد تبدیل با افزایش مقدار گرافن اصلاح‌شده و نیز مقدار چگالی پیوندی گروه MD کاهش می‌یابد. دلیل این موضوع کاهش فعالیت رادیکال‌های آزاد رشدکننده با برخورد و گیرکردن در سطح نانولایه‌هاست. هرچه مقدار پیوند دوگانه درگیرکننده رادیکال‌ها بیشتر باشد، این اثر بیشتر می‌شود.

مقاومت گرمایی نمونه‌های گرافنی، دماهای تخریب، مقدار تقریبی اصلاح سطحی آن‌ها و نیز رفتار تخریب گرمایی نمونه‌های نانوکامپوزیتی با استفاده از آزمون TGA بررسی شد (شکل ۳). نمودار TGA مربوط به GO، LFG و HFG در شکل ۳-الف آورده شده

شکل ۲- نمودار توزیع وزن مولکولی پلی‌استیرن و سایر نمونه‌های گرافنی با اتصال زنجیرهای پلی‌استیرن.

است. مقدار کاهش وزن GO در کمتر از ۱۰۰°C مربوط به جذب آب است [۳۰]. همچنان که از نتایج برمی‌آید، با جایگزینی گروه‌های غیرقطبی دارای پیوند دوگانه به‌جای گروه‌های قطبی اکسیژن‌دار در نمونه‌های LFG و HFG مقدار این افت کاهش می‌یابد. نمودار HFG به علت چگالی زیاد پیوندی، مقدار جذب آب و بنابراین مقدار افت کمتری را در این ناحیه نشان می‌دهد. دمانگاشت GO بیشترین کاهش وزن را در محدوده دمایی ۱۵۰–۲۲۰°C نشان می‌دهد که مربوط به آزادشدن CO، CO_2 و آب ناشی از تخریب مقدار زیاد گروه عاملی است. کاهش وزن کم در محدوده دمایی ۲۳۰–۶۰۰°C نیز مربوط به تخریب گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار با پایداری گرمایی زیاد است [۳۱]. مقدار باقی‌مانده پس از سوختن GO در نهایت به ٪۴۰ در دمای ۶۰۰°C می‌رسد. این در حالی است که پس از عامل‌دارکردن GO با اصلاح‌کننده دارای پیوند دوگانه روند متفاوتی از تخریب مشاهده می‌شود. دلیل چنین موضوعی از بین رفتن مقدار زیادی از گروه‌های عاملی کربوکسیل GO پس از واکنش با گونه شیمیایی دارای پیوند دوگانه است [۳۲]. مقدار باقی‌مانده برابر با ۴۵/۱ و ٪۴۶/۸ به ترتیب برای LFG و HFG در دمای ۶۰۰°C در اثر تخریب گروه‌های اکسیژن‌دار و نیز اصلاح‌کننده دارای پیوند دوگانه است. نمونه با چگالی زیاد پیوندی MD به علت مقدار پوشش گروه‌های اکسیژن‌دار زیاد، مقدار کاهش کمتری در دماهای بیشتر دارد [۳۳].

مقاومت دمایی و مقدار باقی‌مانده پس از سوختن نمونه‌های نانوکامپوزیتی با استفاده از روش TGA بررسی شد. شکل‌های ۳–ب و ۳–ج دمانگاشت TGA پلی‌استیرن‌های اتصال‌یافته به نانولایه‌ها با چگالی پیوندی متفاوت و شکل ۳–د و ۳–ه دمانگاشت TGA نانوکامپوزیت‌های پلی‌استیرن را نشان می‌دهد. براساس داده‌های حاصل، نمونه‌های نانوکامپوزیت مقاومت گرمایی بیشتری نسبت به نمونه پلی‌استیرن خالص دارند. دلیل چنین موضوعی اثر سد گرمایی نانولایه‌هاست. با افزایش مقدار نانولایه‌ها، مقاومت گرمایی (دمایی که در آن تخریب انجام می‌شود) افزایش یافته است. داده‌های به‌دست آمده از TGA برای نانوکامپوزیت‌ها و نانولایه‌ها با زنجیر پلی‌استیرن اتصال‌یافته در جدول ۲ آمده است. نتایج ارائه شده عبارت از نقطه پیک DTG و مقدار باقی‌مانده پس از سوختن است. مشاهده می‌شود، مقدار باقی‌مانده پس از سوختن نانوکامپوزیت‌ها از مقدار اولیه گرافن‌ها بیشتر است و با افزایش مقدار گرافن افزایش می‌یابد. نمودار تخریب نانولایه‌ها با زنجیر پلی‌استیرن اتصال‌یافته شامل دو مرحله جداگانه است. مرحله اول مربوط به تخریب گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار

شکل ۳– دمانگاشت‌های TGA نمونه‌های: (الف) گرافن (G)، گرافن اکسید (GO) و HFG و پلی‌استیرن اتصال‌یافته با چگالی پیوند (ب) زیاد، (ج) کم و نانوکامپوزیت‌های با چگالی پیوند (د) زیاد و (ه) کم.

است. در حالی که مرحله دوم ناشی از تخریب زنجیرهای پلی‌استیرن چسبیده است. از روی مقدار تخریب در این مرحله، می‌توان به مقدار چگالی‌های پیوند پی‌برد. گرافن‌های با مقدار پیوند زیاد، به علت داشتن مقدار بیشتری زنجیر پلی‌استیرن، مقدار باقی‌مانده پس از سوختن بیشتری نشان می‌دهند. مقدار تخریب در مرحله دوم با افزایش مقدار گرافن اصلاح‌شده کاهش می‌یابد که ناشی از کاهش وزن مولکولی زنجیرهای پلی‌استیرنی است. کاهش وزن مولکولی زنجیرهای پلی‌استیرنی با افزایش مقدار گرافن اصلاح‌شده به اثر محدودشوندگی زنجیرهای درحال رشد مربوط است که با پیوند دوگانه اصلاح‌کننده درگیر شده‌اند. مقدار باقی‌مانده پس از سوختن نانوکامپوزیت‌های پلی‌استیرن در مقایسه با نانولایه‌ها با زنجیر پلی‌استیرن اتصال‌یافته بسیار کمتر است که به سبب نسبت کم گرافن اصلاح‌شده موجود در بستر پلیمری است. دمای پیک DTG در گرافن‌های با مقدار چگالی پیوند زیاد، بیشتر است که به دلیل خواص ممانعت گرمایی زنجیرهای پلی‌استیرنی و کاهش بیشتر گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار است. در این حالت، زنجیرهای پلی‌استیرنی به‌عنوان محافظ در برابر تخریب گرمایی گروه‌های اکسیژن‌دار عمل می‌کنند. همچنین، در چگالی‌های پیوندی زیاد مقدار دمای پیک DTG نانوکامپوزیت‌ها بیشتر است. نسبت وزنی اصلاح‌کننده MD اتصال‌یافته به نانولایه‌ها با استفاده از نمودارهای TGA قابل دست‌یابی است. مقدار این پارامتر با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد [۳۶-۳۴] (جدول ۲):

$$G_{r,MD}(\text{weight ratio of MD}) = \frac{w\%_{MD}}{100 - w\%_{MD}} \qquad (۱)$$

در این معادله، $w\%_{MD}$ مقدار کاهش وزن MD را نشان می‌دهد. $G_{r,MD}$ برای LFG و HFG به ترتیب برابر با $۵/۳۷\times۱۰^{-۲}$ و $۷/۲۹\times۱۰^{-۲}$ است. با توجه به داده‌های جدول، با افزایش چگالی پیوندی، مقدار تخریب در مرحله دوم افزایش و با ازدیاد مقدار گرافن اصلاح‌شده کاهش می‌یابد که به ترتیب به دلیل افزایش مقدار زنجیر پلی‌استیرن اتصال‌یافته و کاهش وزن مولکولی آن‌هاست [۳۷].

جدول ۲- نتایج TGA برای نانوکامپوزیت‌ها و نانولایه‌های گرافن اصلاح‌شده.

نمونه	نقطه پیک DTG	مقدار باقی‌مانده پس از سوختن (٪)	مقدار اصلاح کننده/ پلیمر اتصال یافته
GO	۱۶۵/۲ و ۲۵۸/۱	۴۰/۰	–
LFG	۲۴۲/۸	۴۵/۱	۵:۱
HFG	۲۴۳/۸	۴۶/۸	۶:۸
PS	۴۱۲/۴	۱/۲	–
NL1	۴۲۱/۲	۲/۱	–
APSL1	۴۱۸/۲	۲۱/۴	۶۳:۲
NH1	۴۲۰/۴	۲/۱	–
APSH1	۴۲۳/۲	۲۹/۱	۶۱:۰
NL2	۴۱۹/۶	۲/۵	–
APSL2	۴۱۸/۸	۲۴/۵	۶۲:۵
NH2	۴۱۵/۱	۳/۷	–
APSH2	۴۲۲/۱	۲۹/۱	۶۰:۱
NL3	۴۱۷/۳	۳/۵	–
APSL3	۴۱۷/۶	۳۰/۳	۵۷:۱
NH3	۴۱۶/۶	۳/۷	–
APSH3	۴۱۸/۹	۳۰/۹	۵۹:۲
NL4	۴۱۵/۷	۴/۱	–
APSL4	۴۱۷/۶	۳۷/۹	۵۱:۹
NH4	۴۱۹/۶	۴/۳	–

شکل ۴ نتایج XRD مربوط به G، GO، HFG و نانوکامپوزیت‌های با ٪۳ وزنی گرافن اصلاح‌شده را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج، اکسایش گرافیت باعث افزایش فاصله بین نانولایه‌ها از ۰/۳۴ nm به ۰/۹۴ nm می‌شود که مطابق با کاهش زاویه پراش پرتو X از ۲۶° به ۹/۴۵° است. علت چنین موضوعی ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار روی نانولایه‌های گرافنی است. زاویه پراش حدود ۷/۵° برای گرافن عامل‌دارشده با MD با چگالی پیوند زیاد حاکی از افزایش فاصله بین‌صفحه‌ای لایه‌های GO در اثر اتصال گروه‌های اصلاح‌کننده MD به لبه آن است. افزون براین مشاهده شد، پیک مربوط به GO از بین رفته است که نشان‌دهنده بازشدگی کامل نانولایه‌ها از حالت موجود در GO با اتصال گروه اصلاح‌کننده است. نانوکامپوزیت‌های با چگالی پیوند متفاوت پیک موجود در زاویه ۷/۵° مربوط به گرافن عامل‌دار را ندارند. زیرا، صفحه‌ها به‌طور کامل بازشده و ساختار پراکنشی را حاصل کرده‌اند. تمام نانوکامپوزیت‌ها پیک بی‌شکل پهنی را با ارتفاع کم نشان می‌دهند که نشان از حالت کاملاً بی‌شکل نانوکامپوزیت‌ها در اثر پراکنش کامل نانولایه‌ها دارد [۱۱]. در حالت پراکنشی فاصله بین صفحه‌های گرافنی آن‌قدر زیاد است که صفحه‌ها نمی‌توانند یک پیک XRD در زاویه‌های زیاد دو درجه نشان دهند [۳۸،۳۹]. زنجیرهای پلیمری از لبه صفحه‌های گرافن اصلاح‌شده شروع به رشد می‌کنند. افزوده‌شدن درجه پلیمرشدن صفحه‌ها را از هم دور کرده و حالت پراکنشی را ایجاد می‌کند. با توجه به اینکه پیک هر دو نانوکامپوزیت شبیه هم است، می‌توان به این نتیجه دست یافت که وجود زنجیر

شکل ۴- الگوی XRD گرافن (G)، گرافن اکسید (GO)، پلی‌استیرن (PS)، HFG و نانوکامپوزیت‌های با ٪۳ وزنی از گرافن اصلاح‌شده.

پلی‌استیرن در چگالی‌های متفاوت توانسته است، حالت پراکنشی ایجاد کند.

شکل ۵ تصاویر SEM مربوط به گرافن اکسید و APSH3 را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر، اکسایش گرافیت با اسیدهای قوی باعث به هم‌پیچیدن این صفحه‌ها شده است. بنابراین، نانولایه‌های گرافن اکسید به شکل صفحه‌های روی‌هم قرار گرفته (به علت گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار) و دارای چین و چروک مشاهده می‌شوند. افزون براین، برای APSH3، پوشش پلیمری نیز به مقدار زیاد باعث شده

(الف)

(ب)

شکل ۵- تصاویر SEM: (الف) گرافن اکسید (GO) و (ب) گرافن پیوندخورده به زنجیرهای پلی‌استیرن با چگالی پیوند زیاد (APSH3).

(الف) (ب) (ج)

شکل ۶- تصاویر TEM: (الف) گرافن (G)، (ب) گرافن اکسید (GO) و (ج) گرافن پیوندخورده به زنجیرهای پلی‌استیرن با چگالی پیوند زیاد (APSH3).

است تا صفحه‌ها حالت مات‌تری داشته باشند.

شکل ۶ تصاویر TEM مربوط به گرافیت، گرافن اکسید و APSH3 را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر، اندازه نانولایه‌ها گرافیت از چند صد نانومتر تا ده‌ها میکرومتر می‌رسد. این نانولایه‌ها شفافیت و وضوح بیشتری از نانولایه‌های GO و گرافن‌های عامل‌دارشده دارند. نانولایه‌های GO به شکل لایه‌های دارای چین و چروک مشاهده می‌شوند که در اثر وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار است. سطح نانولایه‌های GO نیز وضوح زیادی داشته و عاری از هر گونه ناخالصی است. با پوشش نانولایه‌ها با زنجیر پلی‌استیرن وضوح آن‌ها از بین رفته و کدر شده‌اند. شکل‌شناسی نانولایه‌ها پوشش‌یافته با نانولوله‌های پوشش‌یافته فرق دارد. برای نانولوله‌های پوشش‌یافته، پوشش پلیمر به شکل هاله‌ای با مقدار کدری کم دور نانولوله دیده می‌شود [۴۰]. اما، در نانولایه‌ها گرافن، وضوح نانولایه‌ها دست‌خوش تغییر می‌شود.

نتیجه‌گیری

نانولایه‌های گرافن اصلاح‌شده با زنجیرهای پلی‌استیرن از لبه به روش پلیمرشدن RAFT تهیه شد. نتیجه این عامل‌دارکردن وجود پیوند دوگانه روی نانولایه‌های گرافن است که به‌عنوان محل انجام واکنش پیوند از میان و اتصال پلیمر است. آزمون GC نشان داد، درصد تبدیل با افزایش مقدار گرافن اصلاح‌شده و نیز مقدار چگالی پیوندی گروه MD کاهش یافت. مطابق با نتایج آزمون GPC، با افزایش مقدار گرافن، وزن مولکولی زنجیرهای اتصال‌یافته کاهش و PDI آن‌ها افزایش یافته است. با افزایش چگالی پیوندی، وزن مولکولی کاهش و PDI تغییر آنچنانی نشان نداد. مقدار باقی‌مانده برابر با ۴۵/۱ و ٪۴۶/۸ به ترتیب برای LFG و HFG در دمای ۶۰۰°C در اثر تخریب گروه‌های اکسیژن‌دار و نیز اصلاح‌کننده دارای پیوند دوگانه است. نسبت وزنی اصلاح‌کننده CD اتصال‌یافته برای LFG و HFG به ترتیب برابر با $۵/۳۷\times۱۰^{-۲}$ و $۷/۲۹\times۱۰^{-۲}$ است. با افزایش چگالی پیوندی، مقدار تخریب در مرحله دوم افزایش و با ازدیاد مقدار گرافن کاهش یافت. نمونه‌های نانوکامپوزیت مقاومت دمایی بیشتری نسبت به نمونه پلی‌استیرن خالص نشان دادند و با افزایش مقدار نانولایه‌های گرافنی مقاومت گرمایی افزایش یافت. تمام نانوکامپوزیت‌ها پیک XRD پهنی را با ارتفاع کم نشان می‌دهند که نشان از حالت کاملاً بی‌شکل نانوکامپوزیت‌ها در اثر پراکنش کامل نانولایه‌ها دارد. تصاویر SEM و TEM نشان داد، نانولایه‌های GO به شکل لایه‌ها روی‌هم قرار گرفته و دارای چین و چروک هستند که با پوشش نانولایه‌ها با زنجیر پلی‌استیرن وضوح آن‌ها از بین رفته و کدر شده‌اند.

مراجع

1. Kim H., Abdala A.A., and Macosko C.W., Graphene/Polymer Nanocomposites, *Macromolecules*, **43**, 6515-6530, 2010.
2. Salavagione H.J., Gomez M.A., and Martınez G., Polymeric Modification of Graphene through Esterification of Graphite Oxide and Poly(vinyl alcohol), *Macromolecules*, **42**, 6331-6334, 2009.
3. Braunecker W. and Matyjaszewski K., Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives,

Prog. Polym. Sci., **32**, 93-146, 2007.

4. Roghani-Mamaqani H., Haddadi-Asl V., Khezri K., Salami-Kalajahi M., Najafi M., Sobani M., Mirshafiei and Langari S.A., Confinement Effect of Graphene Nanoplatelets on Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene: Grafting Through Hydroxyl Groups, *Iran. Polym. J.*, **24**, 51-62, 2015.
5. Khezri K., Haddadi-Asl V., and Roghani-Mamaqani H., Synthesis of Polystyrene/MCM–41 Nanocomposites via in situ Atom Transfer Radical Polymerization: Application of AGET and ARGET Initiation Techniques, *J. Polym. Sci. Technol.*, **28**, 3, 243-255, 2015.
6. Benoit D., Chaplinski V., Braslau R., and Hawker J., Development of a Universal Alkoxyamine for "Living" Free Radical Polymerizations, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3904-3920, 1999.
7. Qu Y., Su Y., Sun J., and Wang K., Preparation of Poly(styrene-*block*-acrylamide)/Organic Montmorillonite Nanocomposites via Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 387-391, 2008.
8. Chiefar J., Chong K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T., Mayadunne A., Meijs F., Moad L., Moad G., Rizzardo E., and Thang H., Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process, *Macromolecules*, **31**, 5559-5562, 1998.
9. Roghani-Mamaqani H., Haddadi-Asl V., and Salami-Kalajahi M., In Situ Controlled Radical Polymerization: A Review on Synthesis of Well-defined Nanocomposites, *Polym. Rev.*, **52**, 142-188, 2012.
10. Hojjati B. and Charpentier P.A., Synthesis and Kinetics of Graft Polymerization of Methyl Methacrylate from the RAFT Coordinated Surface of Nano-TiO_2, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 3926-3937, 2008.
11. Khezri K., Najafi M., and Roghani-Mamaqani H., Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization of Styrene from the Edge of Graphene Oxide Nanolayers, *J. Polym. Res.*, **24**, 34, 2017.
12. Jafarzadeh S., Haddadi-Asl V., and Roghani-Mamaqani H., Nanofibers of Poly(hydroxyethyl methacrylate)-Grafted Halloysite Nanotubes and Polycaprolactone by Combination of RAFT Polymerization aand Electrospinning, *J. Polym. Res.*, **22**, 123-, 2015.
13. Tsujii Y., Ejaz M., Sato K., Goto A., and Fukuda T., Mechanism and Kinetics of RAFT-Mediated Graft Polymerization of Styrene on a Solid Surface. 1. Experimental Evidence of Surface Radical Migration, *Macromolecules*, **34**, 8872-8878, 2001.
14. Perrier S., Takolpuckdee P., and Mars C.A., Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization Mediated by a Solid Supported Chain Transfer Agent, *Macromolecules*, **38**, 6770-6774, 2005.
15. Zhao Y.L. and Perrier S., Synthesis of Well-Defined Homopolymer and Diblock Copolymer Grafted onto Silica Particles by Z-Supported RAFT Polymerization, *Macromolecules*, **39**, 8603-8608, 2006.
16. Roghani-Mamaqani H., Haddadi-Asl V., Najafi M., and Salami-Kalajahi M., Preparation of Tailor-Made Polystyrene Nanocomposite with Mixed Clay-Anchored and Free Chains via Atom Transfer Radical Polymerization, *AIChE J.*, **57**, 1873-1881, 2011.
17. Chinthamanipeta P.S., Kobukata S., Nakata H., and Shipp D.A., Synthesis of Poly(methyl methacrylate)-Silica Nanocomposites Using Methacrylate-functionalized Silica Nanoparticles and RAFT Polymerization, *Polymer*, **49**, 5636-5642, 2008.
18. Yang Zh., Pu H., and Yin J., Covalent Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by Polyvinylimidazole, *Mater. Lett.*, **59**, 2838-2841, 2005.
19. Hummers W.S. and Offeman R.E., Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339, 1958.
20. Roghani-Mamaqani H., Haddadi-Asl V., Khezri K., and Salami-Kalajahi M., Edge-Functionalized Graphene Nanoplatelets with Polystyrene by Atom Transfer Radical Polymerization: Grafting Through Carboxyl Groups, *Polym. Int.*, **63**, 1912-1923, 2014.
21. Wang Y., Chen J., Xiang J., Li H., Shen Y., Gao X., and Liang Y., Synthesis and Characterization of End-Functional Polymers on Silica Nanoparticles via a Combination of Atom Transfer Radical Polymerization and Click Chemistry, *React. Func. Polym.*, **69**, 393-482, 2009.
22. Roghani-Mamaqani H. and Khezri Kh., A Grafting from Approach to Graft Polystyrene Chains to the Surface of Graphene Nanolayers by RAFT Polymerization: Various Graft Densities from Hydroxyl Groups, *Appl. Surf. Sci.*, **360**, 373-382, 2016.
23. Yang H., Li F., Shan C., Han D., Zhang Q., Niu L., and Ivask A., Covalent Functionalization of Chemically Converted Graphene Sheets via Silane and Its Reinforcement, *J. Mater. Chem.*, **19**, 4632-4638, 2009.
24. Zhao Y. and Perrier S., Reversible Addition-fragmentation

Chain Transfer Graft Polymerization Mediated by Fumed Silica Supported Chain Transfer Agents, *Macromolecules*, **40**, 9116-9124, 2007.

25. Ghannam L., Parvole J., and Laruelle G., Surface-initiated Nitroxide-mediated Polymerization: A Tool for Hybrid Inorganic/Organic Nanocomposites '*In Situ*' Synthesis, *Polym. Int.*, **55**, 1199-1207, 2006.
26. Yang Zh., Pu H., and Yin J., Covalent Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by Polyvinylimidazole, *Mater. Lett.*, **59**, 2838-2841, 2005.
27. Wu H., Zhao W., Hu H., and Chen G., One-Step In Situ Ball Milling Synthesis of Polymer-Functionalized Graphene Nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, **21**, 8626–8632, 2011.
28. Roghani-Mamaqani H., Haddadi-Asl, V., Najafi M., and Salami-Kalajahi M., Confinement Effect of Nanoclay Platelets on the Kinetics of Polystyrene Prepared via ATRP, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 409-417, 2012.
29. Haimanti D., Nikhil S., and Anil B., Structure and Properties of Tailor-Made Poly(ethylacrylate)/Clay Nanocomposites Prepared by In Situ Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 2398-2407, 2008.
30. Ren L., Liu T., Guo J., Guo S., Wang X., and Wang W., A Smart pH Responsive Graphene/polyacrylamide Complex via Noncovalent Interaction, *Nanotechnology*, **21**, 335701, 2010.
31. Jung I., Dikin D., Park S., Weiwei C., Mielke S.L., and Ruoff R.S., Effect of Water Vapor on Electrical Properties of Individual Reduced Graphene Oxide Sheets, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 20264-20268, 2008.
32. Layek R.K., Kuila A., Dhruba P.C., and Arun K.N. Amphiphilic Poly(*N*-vinyl Pyrrolidone) Grafted Graphene by Reversible Addition and Fragmentation Polymerization and the Reinforcement of Poly(vinyl acetate) Films, *J. Mater. Chem.*, **1**, 10863-10874, 2013.
33. Fang M., Wang K.G., Lu H.B., Yang Y.L., and Nutt S., Single-layer Graphene Nanosheets with Controlled Grafting of Polymer Chains, *J. Mater. Chem.*, **20**, 1982-1992, 2010.
34. Najafi-Shoa S., Roghani-Mamaqani H., and Salami-Kalajahi M., Incorporation of Epoxy Resin and Graphene Nanolayers into Silica Xerogel Network: An Insight into Thermal Improvement of Resin, *J. Sol-Gel Sci. Technol*., **80**, 362-377, 2016.
35. Noparvar-Qarebagh, A., Roghani-Mamaqani H., and Salami-Kalajahi M., Novolac Phenolic Resin and Graphene Aerogel Organic-Inorganic Nanohybrids: High Carbon Yields by Resin Modification and Its Incorporation into Aerogel Network, *Polym. Degrad. Stabil.*, **124**, 1-14, 2016.
36. Noparvar-Qarebagh A., Roghani-Mamaqani H., and Salami-Kalajahi M., Organic-Inorganic Nanohybrids of Novolac Phenolic Resin and Carbon Nanotube: High Carbon Yields by Using Carbon Nanotube Aerogel and Resin Incorporation into Aerogel Network, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **224**, 58-67, 2016.
37. Shen J., Hu Y., Shi M., Lu X., Qin C., Li C., and Ye M., Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets, *Chem. Mater.*, **21**, 3514-3520, 2009.
38. Jeong H.M., Choi MY., and Ahn Y.T., Morphology and Properties of Polyacrylonitrile/Na-MMT Nanocomposites Prepared via In-Situ Polymerization with Macroazoinitiator, *Macromol. Res.*, **14**, 312-317, 2006.
39. Morgan A.B. and Gilman J.W., Characterization of Polymer-Layered Silicate (Clay) Nanocomposites by Transmission Electron Microscopy and X-ray Diffraction: A Comparative Study, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1329–1338, 2003.
40. Roghani-Mamaqani H., Haddadi-Asl V., Ghaderi-Ghahfarrokhi M., and Sobhkhiz Z., Reverse Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Azo-Functionalized Carbon Nanotubes: A Grafting from Approach, *Colloid Polym. Sci.*, **292**, 2971-2981, 2014.