Research article

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

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian), Vol. 33, No. 5, 401-417 December 2020- January 2021 ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883 DOI: 10.22063/JIPST.2020.1763

Synthesis and Characterization of Copolymer Poly(propylene-*co*-styrene) Grafted-Multiple-walled Carbon Nanotubes by Nitroxide-mediated Living Radical Polymerization and Solution Intercalation Method

Mehdi Jaymand^{1*}, Saber Ghasemi Karajabad², Haleh Ghaeminia², and Mojtaba Abbasian^{2*}

 Nano Drug Delivery Research Center, Health Technology Institute, Kermanshah University of Medical Sciences, P.O. Box 1673-67145, Kermanshah, Iran

2. Department of Chemistry, Faculty of Science, Payame Noor University, P.O. Box 19395-3697, Tehran, Iran

Received: 18 February 2020, accepted: 24 November 2020

ABSTRACT

ypothesis: Chemical modification of commercial and industrial copolymers and polymers such as polypropylene (PP) is one of the challenges of polymer chemistry. In this research work, a polypropylene nanocomposite modified with polystyrene (PSt) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) was synthesized by new methods, including living free radical polymerization (LFRP). Methods: Maleic anhydride was grafted onto polypropylene (PP) followed by opening of the anhydride ring with ethanolamine to produce hydroxylated polypropylene (PP-OH). Hydroxyl groups were esterified using α -chlorophenylacetyl chloride to obtain PP-Cl. Then 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) was immobilized onto the PP backbone using a nucleophilic substitution reaction to produce PP-TEMPO macroinitiator. Afterward, the monomer (St) was grafted onto the backbone (PP) through "grafting onto" technique to afford (PP-TEMPO)-g-PSt. The chlorideend-caped PP-g-PSt copolymer was then attached to the oxidized MWCNTs in the presence of DMF as solvent to produce the MWCNTs-g-(PP-g-PSt) nanocomposite by solution intercalation method. Also, the present study confirmed that PP-g-MA was efficient to promote the dispersion of MWCNTs in the PP matrix, which solved the problem of CNTs aggregation and limited compatibility between nanotubes and polymer matrices. In another study nanotubes-polypropylene nanocomposities were prepared through esterification process.

Findings: The chemical structures of all samples were identified using Fourier transform infrared spectroscopy. Chemical bonding (PP-TEMPO)-*g*-PSt to MWCNTs was confirmed by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry results. In addition, morphology studies were investigated using TEM and SEM images. A synthesized MWCNTs-*g*-(PP-*g*-PSt) nanocomposite can be used as a reinforcement for polymer (nano-) composites due to the superior features of MWCNTs as well as their compatibility with polymer materials after functionalization processes.

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.jaymnd@gmail.com,

m_abbasian@pnu.ac.ir, m_abbasian20@yahoo.com

Jaymand M., Ghasemi Karajabad S., Ghaeminia H., and Abbasian M., Synthesis and Characterization of Copolymer Poly(propylene-*co*-styrene) Grafted-Multiple-walled Carbon Nanotubes by Nitroxide-mediated Living Radical Polymerization and Solution Intercalation Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 401-417, 2021.

Keywords:

nanocomposite, isotactic polypropylene, polystyrene, multi-walled carbon nanotube, nitroxide-mediated radical polymerization

Please cite this article using:

سنتز و شناسایی کویلیمر یلی(یروییلن–استیرن) ییوندخورده به نانولوله کربن چنددیواره با پلیمرشدن رادیکالی زنده واسطه نیتروکسیدی و روش میانلایهایشدن در محلول

مهدی جایمند'*، صابر قاسمی کرجآباد'، هاله قائمینیا'، مجتبی عباسیان'*

۱- کرمانشاه، دانشگاه علوم یز شکی کرمانشاه، پژوهشکده فناوری سلامت، مرکز دارورسانی نانو، صندوق پستی ۱۶۷۳–۶۷۱۴۵ ۲- تهران، دانشگاه پیام نور، دانشکده علوم، گروه شیمی، صندوق پستی ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵

دريافت: ١٣٩٨/١١/٢٩، يذيرش: ١٣٩٩/٩/٤

فرضيه: اصلاح شيميايي كوپليمرها و پليمرهاي تجاري و صنعتي مانند پليپروپيلن (PP) يكي از تلاشها و چالشهای دانشمندان یلیمر است. در این کار یژوهشی، نانوکامیوزیت یلییروییلن اصلاحشده با پلیاستیرن و نانولوله کربن چنددیواره با روشهای جدید پلیمرشدن شامل پلیمرشدن راديكالي زنده تهيه شدند.

روشها: مالئیک انیدرید با حلقهگشایی حلقه انیدرید بهکمک اتانول آمین برای تهیه پلی پروییلن هیدورکسیدارشده (PP-OH) روی پلیپروپیلن پیوندزده (PP-g-MA) شد. گروههای هیدروکسی برای تهیه پلی پروپیلن کلرواستل دارشده (PP-Cl) با استفاده آلفاکلروفنیل استیل کلرید استری شدند سپس، ۲،۲،۶،۶–تترامتیل-۱-پیپیریندینیل اکسی (TEMPO) با واکنش جانشینی هستهدوستی بر پیکره PP برای تهیه درشت آغازگر PP-TEMO تثبیت شد. پس از آن، مونومر استیرن (St) با روش پیوندزنی از میان، روی پیکره PP برای تهیه g-PSt-g-TEMPO) پیوندزده شد. كوپليمر PP-g-PSt پوششيافته با كلريد به منظور تهيه نانوكامپوزيت (MWCNTs-g-(PP-g-PSt با میانلایهای شدن محلولی در مجاورت دی متیل فرمامید به عنوان حلال به نانولوله های گرافن اكسيدشده اتصال يافتند. در اين مطالعه تأييد شد، PP-g-MA به طور مؤثر پراكنش MWCNTs را در ماتریس PP پیشمیبرد که موجب حل مشکل انبوهش CNTs و محدودیت سازگاری میان نانولولهها و ماتریس پلیمر می شود. در مطالعه دیگری، نانوکامیوزیت های نانولوله ها-پلی پروییلن با فرايند استرىشدن تهيه شدند.

يافتهها: ساختارهای شیمیایی تمام نمونهها با طیفسنجی FTIR شناسایی شدند. پیوندهای شیمیایی g-PSt-TEMPO)-g-PSt) روی MWCNTs با نتایج گرماوزنسنجی و گرماسنجی پویشی تفاضلی تأیید شد. شکلشناسیها نیز با عکسهای میکروسکوپی الکترونی (SEM) و عبوری (TEM) تأیید شدند. نتایج تأیید کرد، نانوکامیوزیت سنتزی (MWCNTs-g-(PP-g-PSt میتواند بهعنوان تقویتکننده بهدلیل خواص متحصر بهفرد MWCNTs و نیز سازگاری آنها با مواد پلیمری پس از فرایند عاملدار شدن، استفاده شود.

* مسئولان مكاتبات، ييامنگار:

واژههای کلیدی

نانوکامپوزیت، پلىپروپىلن تكآرايش، پلیاستیرن، نانولوله کربن چنددیواره، پلیمرشدن حد واسط نیروکسیدی

مجله علوم و تكنولوژى پليمر، سال سى وسوم، شىمارە ۵، صفحه ۴۱۷–۴۰۱، ۱۳۹۹ ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2020.1763

چکیدہ

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

مقاله يژوهشي

مقدمه

یکی از کشفهای بزرگ مربوط به نانوفناوری، ظهور نانولولهها (CNTs) است [۱]. این مواد بهدلیل داشتن خواصی مانند سطح ویژه و استحكام زياد و خواص الكتريكي و الكترونيكي منحصر بهفرد، کاربردهای زیادی دارند [۲]. نانولولههای کربن محدوده گستردهای از درجهبندی طولی را دارند و برای اکسایش و تشکیل گروههای کربوکسیلی روی سطح خود مناسب هستند [۳،۴]. ضخامتهای متفاوت و کایرالبودن نانولولههای کربن موجب افزایش خواص شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی این مواد می شود. این خواص امکان کاربردپذیری CNTها را در بسیاری زمینهها مانند نورکاتالیز گری [۵]، دارویی [۶]، الکترونیکهای نانوسطح [۷]، ذخیرهسازی هیدروژن [۸] و سامانه های مکانیکی [۹] فراهم کرده است. به طور کلی، نانوفناوری در پلیمرها بیشتر با نانوکامپوزیتهای پلیمری اثرگذار است. نانوکامپوزیتهای پلیمری وزن کم و استحکام، پایداری گرمایی، رسانندگی الکتریکی و مقاومت شیمیایی زیادی دارند. تقویت پلیمرها با مواد آلی و معدنی بسیار متداول است. با افزودن مقدار كمي نانوذرات به پليمر خالص، استحكام كششي، استحكام تسليم و مدول یانگ افزایش چشمگیری می یابد [۱۳–۱۰]. دلیل دوم توسعه نانوکامپوزیتهای پایه پلیمری و افزایش مطالعه در این زمینه، کشف نانولولههای کربن در ۱۹۹۱ میلادی بوده است. نانولولههای کربن موجب رسانندگی و استحکام بسیار زیاد در پلیمرها میشوند. در نانوكامپوزيتهاي پليمري هدف نهايي، توزيع يكنواخت فاز تقويت كننده نانومتر روى زنجير پليمرى است. Ajayan اولين نانوکامپوزیت پلیمری نانولولههای کربن بهعنوان پرکننده را در سال ۱۹۹۴ گزارش کرد [۱۴].

اصلاح نانولولههای کربن با پلیمرها طی دو روش شامل پیوندهای کووالانسی و غیرکووالانسی میان نانولولههای کربن و پلیمرها انجام میشود. اصلاح غیرکووالانسی شامل جذب فیزیکی پلیمرها به سطح نانولولههاست [۱۵،۱۶]. دیواره گرافیتی CNTها امکان برهمکنش توده الکترونهای πرا با پلیمر جفتشده مانند پلیمرهای آلی دارای ناجوراتمهایی با جفت الکترون آزاد فراهم میکند. برتری عامل دارکردن غیرکووالانسی این است که سامانه مزدوج، دیواره CNTها را تخریب نمیکند. بنابراین بر خواص ساختار نهایی مواد اثرگذار نیست.

دومین روش اصلاح، پیوند کووالانسی با اتصال شیمیایی به نانولولههای کربن است [۱۷،۱۸]. حالتی که پیوند قوی شیمیایی میان نانولولهها و پلیمرها به وجود می آید. در این مطالعه، دو روش عمده برای اتصال نانولولههای کربن بسته به ساختار زنجیرها وجود دارد.

روش اتصال با پیوندزنی به (grafting to) شامل تهیه پلیمر با وزن مولکولی ویژه است که به گروهی فعال یا پیشماده رادیکالی ختم میشود. [۱۹،۲۰]. در مقایسه، روش پیوندزنی از (grafting from) شامل رشد پلیمرها از سطح نانولولهها با روش پلیمرشدن درجای مونومرهاست که پلیمرشدن از محل گونههای شیمیایی ایجادشده روی دیواره و لبه نانولولهها شروع میشود [۲۱]. از سوی دیگر، اصلاح مواد پلیمری کاربرد آنها را برای موارد ویژه تغییر داده و زمینه پژوهشی جدیدی را فراهم کرده است. مقالههای پژوهشی زیادی در

تیرن) پیوندزده به نانولوله کربن چنددیواره با پلیمر شدن

این زمینه منتشر شده است. اصلاح پلیمر با کوپلیمرشدن پیوندی نانولولههای کربن و نیر تهیه نانوکامپوزیتهای پلیمری روشهای موثر برای واردکردن برخی خواص مطلوب در پلیمر است [۲۲،۲۳]. در چند سال گذشته رشد سریعی در توسعه روشهای جدید پلیمرشدن رادیکالی زنده یا کنترلشده حاصل شده است [۲۴].

پیبرستان رادیکای رعانا یا عمری سنا معلی سنا مسل اسل ایم روش مهمی در تهیه روش های پلیمرشدن رادیکالی متداول نقص بسیار مهمی در تهیه پلیمرهای با ساختار مشخص دارند که به تمایل طبیعی زنجیرهای در حال رشد برای انجام واکنش های اختتام و انتقال مربوط است [۲۵،۲۶]. پلیمرشدن زنده روشی است که متحمل مرحله اختتام نمی شود. از روش های مختلف پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده می توان به پلیمر شدن های رادیکالی انتقال اتم (ATRP) [۳۰–۲۷]، (۲) رادیکالی حدواسط نیتروکسیدی (NMP) [۳۲–۳۱] و (۳) انتقال افزایشی – جدایشی برگشتیذیر (RAFT) [۳۰–۳۷] اشاره کرد.

از میان روش های پلیمرشدن رادیکالی زنده، پلیمرشدن رادیکالی واسطه نیتروکسیدی (NMRP) از جمله روش هایی است که در این کار، برای اولین بار برای پیوندزنی کنترل شده مونومر آب گریز استیرن روی پلی پروپیلن پرشاخه استفاده شده است. پلیمرشدن حدواسط نیتروکسیدی (NMP) در مجاورت نیتروکسیدهای تجاری در دسترس انجام می شود [۲۲–۳۹]. نیتروکسیدها به شکل رادیکال های پایداری هستند که به انتهای زنجیرهای پلیمری که به صورت رادیکالی رشد می کنند، پیوسته و ضمن تعدیل فعالیت این رادیکال ها، مانع از اختتام آنها به شکل رادیکال می شوند [۴۳].

در پژوهش حاضر، ابتدا پلیپروپیلن عاملدارشده با مالئیک انیدرید تهیه شد [۴۴]. پس از آن، برای ایجاد درشت آغازگر پلیپروپیلن واسطه نیتروکسیدی، پلیپروپیلن عاملدارشده، تحت واکنش با اتانول آمین و سپس آلفاکلروفنیل استیل کلرید قرار گرفت، تا پلیپروپیلن کلرواستیل دارشده به دست آید. از سوی دیگر، ترشت آغازگر TEMPO-OH در مجاورت اسکوربیک اسید به TEMPO-OH با پلیپروپیلن تبدیل شد. در نهایت، واکنش TEMPO-OH با پلیپروپیلن

(PP-TEMPO) منجر شد. در فرایند استری شدن نیز نانولولههای کربن ابتدا در واکنش با مخلوط سولفوریک اسید، نیتریک اسید و سپس با تیونیل کلرید بهترتیب با گروههای کربوکسیل و کلر عامل دارشدند و در مرحله بعد با PP-OH در حلال THF برای تهیه نانوکامپوزیت در مرحله بعد با PP-g-MWCNTs در حلال TGA مواد تهیه شده با روش های TEM sEM و SEM و خواص گرمایی آنها نیز با آزمونهای DSC بر

تجربى

مواد

نانولوله کربن چنددیواره در پژوهشگاه صنعت نفت (تهران) تهیه شد. پلیپروپیلن تکآرایش از شرکت Polynar تبریز تهیه شد. آزوبیس ایروبوتیرونیتریل (AIBN) از Merck خریداری و پس از بلوری کردن دوباره به کار گرفته شد. استیرن محصول شرکت پتروشیمی تبریز پیش از استفاده زیر فشار کاهش یافته از ₂CaH تقطیر شد. مالئیک انیدرید از شرکت Merck خریداری شد. تتراهیدروفوران و تولوئن روی نوار سدیم و بنزوفنون خشک و در جو گاز آرگون با بازروانی تقطیر شدند. اتانول آمین، کلروفره، تری اتیل آمین، دی متیل فرمامید و زایلن از Aldrich خریداری شده و بدون خالص سازی بیشتر استفاده شدند. سایر مواد از شرکت Merck تهیه و بدون خالص سازی بیشتر استفاده شدند. سایر شدند.

دستگاهها

طیف زیرقرمز تبدیل فوریه با طیف سنج FTIR مدل 8400S ساخت Shimadzu ژاپن با تهیه قرص پتاسیم برمید (KBr) ثبت شد. طیف رزونانس مغناطیسی هسته (HNMR^۱) با طیف سنج TT-NMR Bruker مغناطیسی هسته (HNMR¹) با طیف سنج ۴۰۰ MHz ساخت آلمان به دست آمد. نمونه برای طیف سنجی رقیق تهیه شد. خواص گرمایی نمونهها با گرماوزن سنج (TGA) روفرم رقیق تهیه شد. خواص گرمایی نمونهها با گرماوزن سنج (DSC) مدل عا58 و گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) آزمون DSC، کالیبره کردن دستگاه با ایندیم و نقره انجام شد. از ظرف آلومینیم خالی به عنوان مرجع و نیز جو نیتروژن استفاده شد. از ظرف وزن تقریبی g ۲/۰ با سرعت گرمادهی Coml مدامه، دماهای ذوب و انتقال شیشهای معین شد. دمای انتقال شیشهای ($T_{\rm p}$) به عنوان نقطه

میانه بین شروع و پایان تغییرات منحنی در جریان گرمایی درنظر گرفته شد. شکلشناسی کوپلیمر پلیپروپیلن و پلیاستیرن پیوندزده به نانولوله کربن با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل EM208 ساخت هلند با شتاب ولتاژ ۲۰۰ Kv بررسی شد.

مهدی جایمند و همکاران

روشها

عاملدار کردن پلی پروپیلن تک آرایش برای تهیه نانو کامپوزیت MWCNTs-g-(PP-g-PSt) با روش NMRP

مالئیک انیدریددار کردن پلیپروپیلن (PP-g-MAH)

واکنش مالئیک انیدرید با پلیپروپیلن تکآرایش درون بالن سهدهانه انجام شد. ابتدا، g ۱ پودر پلیپروپیلن تکآرایش، سال ۱۰ مامل سطحفعال در حلال زایلن یا تولوئن و g ۲/۰ مالئیک انیدرید در دمای ۲۰۰۶ بهمدت ۹۰ min با معلقماندن ذرات پلیپروپیلنی همزده شدند. در ادامه، محلول پروکسیدی زایلن (g ۱/۰ بنزوئیل پراکسید) حل شده در g ۱ حلال زایلن با سرنگ برم قطرهقطره طی ۲۰ min مخلوط اضافه شد و واکنش بهمدت ۲ ۳ در دمای ۲۰۰۲ بازروانی شد. پس از اتمام واکنش، محصول MAH-g-iPP با مقدار زیادی آب گرم تا دستیابی به PH برابر ۷ شستوشو شد. محصول یکبار دیگر با استون شستوشو شد و رسوب بهمدت ۲ ۴ در دمای ۲۰۰۸ در خلأ خشک شد. در نهایت، برای زدودن اولیگومرهای باقیمانده از شد. سپس، درون استون یا متانول رسوب داده شد.

هیدرو کسیلدار کردن پلی پرو پیلن (PP-OH)

مقدار PP-g-MAH ارتوزایلن و g ۱ از PP-g-MAH درون بالن مقدار ۵۰ mL مجهز به ستون بازروانی و سرنگ برم، به مدت h ۳ در دمای ۲۰°۲۱ زیر جو نیتروژن، به منظور حل شدن PP-g-MAH مخلوط شدند. در ادامه، mL ۳ اتانول آمین قطره قطره به مخلوط واکنش افزوده شد و واکنش h ۶ دیگر در دمای ۲۰°۲۱ ادامه یافت. در نهایت، مخلوط واکنش به داخل ۳ ML ستون سرریز شد. پلیمر رسوب کرده با صاف کردن جمع آوری شد. سپس، با استون شست و و به مدت م ۶۰ م میلور تهیه پودر سفیدرنگ پلی پروپیلنی دارای گروه هیدر وکسیل (PP-OH) خشک شد.

کلردار کردن پلی پرو پیلن (PP-Cl)

مقدار g ۱ از PP-OH در ۱۰ mL تولوئن درون بالن مجهز به چگالنده و قیف افزاینده بهمنظور حل شدن پلی پروپیلن در حلال بهمدت h در دمای ۲۵°C زیر جو نیتروژن همزده شد. در ادامه، تری اتیل آمین

مهدی جایمند و همکا*ر*ان

(۱/۲ mL ،۷/۷۷ mmol) و آلفاکلروفنیل استیل کلرید (۱/۲ mL ،۷/۷۷ mmol) ابه داخل بالن افزوده و مخلوط و اکنش به مدت ۲ ۲ در دمای ۲۵°C همزده شد. در پایان محتوای بالن به داخل ۳۰ متانول ۲۵°C همزده شد. پلیمر حاصل پس از صافکردن و جمع آوری با متانول شستوشو داده شد و به مدت ۲ ۱ در دمای ۲۰۰ در خلأ خشک شد (طرح ۱) [۴۵].

تهیه تترامتیل پی پیریدین N- اکسی (TEMPO)

تترامتیل پیپیریدین با روش کاهش Wolff-Kishner از تریاستون آمین در آزمایشگاه تهیه شد [۴۶].

تهیهدرشت آغاز گر PP-TEMPO

درون بالن سهدهانه مجهز به چگالنده بازروانی، ۵۱ mg (۰/۳۳ mmol)

TEMPO-OH در mL ۳ حلال کاملاً خشک N،N دی متیل فرمامید حل شد. سپس، در جو نیتروژن، ۱۱ mg سدیم هیدرید شستوشو دادهشده با هگزان به محتویات بالن اضافه شد. مخلوط بهمدت ۳۰ min مهزده شد. پس از آن، g ۱ پلی پروپیلن عامل دارشده با آلفافنیل کلرواستیل کلرید (۳–۱–۳) به مخلوط افزوده و بازروانی ۲۴ h ۲۲ تحت گاز نیتروژن انجام شد. واکنش با ریختن محتویات بالن به داخل حجم زیادی متانول اسیدی کامل شد. جامد سفیدرنگ حاصل پس از صاف شدن در خلاً خشک شد.

یلیمرشدن پیوندی استیرن بر درشت آغاز گر PP-TEMPO با NMRP

مقدار g ۰/۵ درشت آغازگر PP-TEMPO و ۵ mL (۴۳/۷ mmol) مقدار g ۰/۵ ۴ مونومر استیرن داخل بالن دودهانه در دمای ۵°۱۲۵، بهمدت ۱۴ h بازروانی شد. طی واکنش، گرانروی محلول رفتهرفته افزایش یافت.



طرح ۱- سنتز پلی پرو پیلن هیدرو کسیل دار (PP-OH) و کلرواستیل دارشده (PP-Cl) در شرایط کنترل شده. Scheme 2. Synthesis of hydroxylated polypropylene (PP-OH) and chloroacetylated polypropylene (PP-Cl) under controlled condition. مهدی جایمند و همکاران

پس از اتمام زمان واکنش، مخلوط واکنش در mL دی کلرومتان حل شد و بهمدت ۲۴ ابتدا در ۵۰ mL هگزان و سپس در ۵۰ mL متانول رسوب داده شد. محلول حاصل در خلأ خشک شد. محصول پودری سهمرتبه با سیکلوهگزان در دمای ۲۰°C برای زدودن هوموپلیمرهای پلیاستیرن استخراج و خشک شد (طرح ۲).

عاملدار کردن نانولولههای کربن چنددیواره به کمک فرایند اکسایش با سولفوریک اسید و نیتریک اسید

برای عامل دار کردن نانولوله های کربن، از روش اکسایش با سولفوریک اسید و نیتریک اسید غلیظ درون حمام فراصوت استفاده شد. MI ۵۰۰ تانولوله های کربن تک دیواره به محلول شامل سولفوریک اسید غلیظ ٪۸۹ و نیتریک اسید غلیظ ٪۶۹ با نسبت حجمی ۳ به ۱ اضافه شد و به مدت ۴ h درون حمام فراصوت بازروانی شد. سپس، به کمک کاغذ صافی پلی کربنات با منفذهای μm ۲ که درون قیف شیشه ای سنتری مجهز به پمپ خلأ قرار گرفته بود، صاف شد و چند مرتبه با آب مقطر شست وشو داده شد. سپس، به مدت ۱۲ در

دمای C°۶۰ و خلاً خشک شد. روش ساده جداسازی، مرکزگریزی با سرعت زیاد ۹۰۰۰ rpm است. در این حالت، نانولولهها ته محلول رسوب میکنند و بهراحتی از محلول رویی جدا میشوند.

پیوندزنی کوپلیمر PP-g-PSt حاصل از NMRP بر نانولولههای عاملدارشده

افزایش رادیکالی کوپلیمر تهیهشده بر سطح نانولوله ها با پخش g ۱/۰ نانولوله ها در ۱۵۰ صلال DMF و سپس افزودن mg ۲ از PP-g-PSt انجام شد. واکنش پیوندزنی کوپلیمر در جو آرگون و دمای ۱۲۵°C به مدت سه روز ادامه یافت. پس از اتمام زمان واکنش، رسوب MWCNTs-g-(PP-g-PSt)، پس از صافشدن به مدت یک شبانه روز در خلاً خشک شد. طرح ۳ مراحل این واکنش را نشان می دهد.

تهیه نانو کامپوزیت MWCNT-g- PP با فرایند استریشدن

مقدار ۷۵/۲ mg نانولولههای کربن عاملدارشده با کلروهیدروکسیل در ۲۵ mL تیونیل کلرید بهمدت ۲۴ h بازروانی شد و مازاد تیونیل کلرید



طرح ۲– سنتز درشتآغازگر PP-TEMPO و پلیمرشدن پیوندی استیرن بر درشتآغازگر با روش NMRP.

Scheme 2. Synthesise of PP-TEMPO macroinitator and graft polymerization of styrene onto macroinitator using NMRP method.

در خلأ از مخلوط نمونه زدوده شد. سپس، ۳۹ محلول پلی پروپیلن هیدروکسیل دارشده (۲ – ۱ – ۳) در مقدار کمی THF بهطور جداگانه به مخلوط mg ۸۰۰ سدیم هیدروکسید در mL ۲۵ احلال THF اضافه و همزده شد. مخلوط پس از ۲ بازروانی با نمونه MWCNT، بهمدت ۸ ۸ در جو بی اثر تا دستیابی به تعلیق سیاهرنگ در دمای معمولی همزده شد. مواد جامد موجود در تعلیق با روش مرکز گریزی معمولی همزده شد. مواد جامد موجود در تعلیق با روش مرکز گریزی THF در خلأ کاهشیافته قرار گرفت. محصول واکنش در کلروفرم حل و با هگزان سرد رسوب داده شده و در خلأ خشک شد. نانولوله کربن عامل دارشده با پلی پروپیلن به حالت پودر خاکستری حاصل شد. شرایط واکنش عامل دارشدن با اتصال پلیمرهای پلی پروپیلن به مانولوله های کربن از راه استری شد (طرح ۳ (d)).

آبکافت کاتالیزی باز نانوکامپوزیت MWCNTs-g-PP برای گسست پیوندهای استری

نتایج گسست شیمیایی نانولولههای کربن عامل دارشده، وجود پیوندهای استری در نانولولههای عامل دارشده را تأیید کرد. واکنش گسست پیوندهای استری بر اساس آبکافت کاتالیزی باز (open)، برای کندن پلیمر پیوندیافته پلی پروپیلن انجام شد. در واکنش گسست، ۲۱/۵ mg کندن پلیمر پیوندیافته پلی پروپیلن انجام شد. در واکنش گسست، تهیه محلول همگن سیاهرنگ حل شد. سپس، mg ۵۰سدیم هیدرید (NaH) به محلول افزوده و بهمدت ۲ ۲۱ در جو نیتروژن بازروانی شد. پس از این، ۱ m ۱ آب برای حذف NaH مازاد بهآرامی اضافه و بازروانی بهمدت ۲ ۱ دیگر ادامه یافت. مخلوط واکنش با سرعت زیاد جداسازی شد. رسوب سیاه حاصل از شرایط آبکافت کاتالیزی باز،



طرح ۳– راهکار کلی سنتز نانوکامپوزیت MWCNTs-g-(PP-g-PSt) و MWCNTs-PP با فرایند استریشدن و تهیه نانوکامپوزیت همگن MWCNTs-g-PP.

Scheme 3. Overall strategy for synthesise of MWCNTs-*g*-(PP-*g*-PSt) nanocomposite and MWCNTs-PP via esterification process and preparation of MWCNTs-*g*-PP homogenous nanocomposite.

مہدی جایمند و همکاران

کاملاً با آب شستوشو و سپس برای آزمون میکروسکوپ الکترونی بهدقت خشک شد.

تهیه نانوکامپوزیتهای همگن MWCNTS-g-PP با استفاده از گرودهای عاملی نانولولههای کربن

کاهش گروههای عاملی کربوکسیل نانولولههای کربن با کاهنده لیتیم آلومینیم هیدریا. به گروه هیادروکسیل

برای کاهش گروههای کربوکسیل موجود در سطح نانولولهها، حدود ۸۰ mg ۸۰ نانولوله در m۵ m۵ حلال خشک THF با فراصوت هی بهمدت ۵ min پخش شد. سپس، ۳ ۴۹ پودر لیتیم آلومینیم هیدرید (LiAlH₄) به محلول اضافه شد و دوباره در معرض فراصوت دهی بهمدت ۴۵ min با توان ۳ ۹۰ قرار گرفت. پس از واکنش، محلول ۲ نرمال HCl برای حذف لیتیم و آلومینیم به محلول اضافه شد و پس از همزدن بهمدت ۵ min ۵ محلول بهمدت ۱۰ min به حال خود باقی ماند و سپس با کاغذ صافی معمولی دارای منفذهای ریز صاف شد. گرمخانه خلاً در ۲۰۰۲ بهمدت یک شب خشک شد تا حدود mg محصول نانولولههای کاهش یافته به دست آمد.

تهيه MWCNTs-Br

درون بالن MWCNTs-OH از ۳ g از MWCNTs-OH تهیهشده و ۲۰۰ mL تولوئن بهمدت ۲ h در معرض فراصوت دهی قرار گرفتند. سپس، ۵۴/۴ mmol (۶/۷ mL) ۵۴/۴ mmol (برموپروپیونیل کلرید و ۵۴/۴ mmol (۸/۱ mL) تری اتیل آمین به داخل بالن افزوده و مخلوط واکنش بهمدت ۲ h در دمای معمولی برای تهیه تعلیق سیاهرنگ همزده شد. سپس، بالن واکنش مجهز به ستون بازروانی شد و مخلوط واکنش با در دمای ۲۵°۵۰ درون جو نیتروژن همزده شد. مخلوط واکنش با صاف کردن جمع آوری و با متانول شست و شو داده شد.

تهیه نانو کامپوزیت همگن MWCNTs-g-PP حاصل از نانولولههای کربن کلردار و هیدرو کسیلدارشده

داخل بالن MWCNTs-Br از g ۸/۰ از MWCNTs-Br و ۱۵۰ ملال تولوئن بهمدت ۳ ۲ در معرض فراصوت دهی قرار گرفتند. سپس، مراع ۲۵۰ از PP-OH و ۵۴/۴ متری اتیل آمین (۸/۱ mL) به محتویات بالن افزوده و مخلوط واکنش بهمدت ۲ در دمای معمولی برای تهیه تعلیق سیاه رنگ همزده شد. در ادامه، درون بالن واکنش مجهز به چگالنده، بازروانی مخلوط واکنش بهمدت ۲ ۲ در دمای ۱۲۰°C

با تولوئن گرم شستوشو داده شد و نانولولههای اصلاحشده بهمدت یک شبانهروز در خلأ خشک شدند (طرح ۳ (c)).

نتايج و بحث

شکل ۱، طیف FTIR مریوط به پلیپروپیلن تکآرایش خالص، پلیپروپیلن پیوندخورده با مالئیک انیدرید، پلیپروپیلن هیدروکسیلدار و پلیپروپیلن کلرواستیل دارشده را نشان میدهد. در طیف FTIR مربوط به پلیپروپیلن تکآرایش خالص پیکهای جذبی دیدهشده در ناحیه ۲۹۱۵ و ۲۹۵۶ ده ارتعاشهای کششی H-C آلیفاتیک و نوار



4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 Wavenumber (cm⁻¹)

شکل ۱- طیفهای FTIR پلیپروپیلن تک آرایش (iPP)، پلیپروپیلن پیوندخورده با مالئیک انیدرید (PP-g-MAH) و پلیپروپیلن هیدروکسیل دارشده (PP-OH) و کلرواستیل دارشده (PP-CI) Fig. 1. FTIR spectra of isotactic polypropylene (iPP), maleic anhydride-*graft*-polypropylene (PP-*g*-MAH), hydroxylated polypropylene (PP-OH), and chloroacetylated polypropylene (PP-CI).

جذبی ^{۱-} ۲۹۸۷ به ارتعاشهای خمشی متقارن H-D گروه متیلن مربوط است. نوار جذبی نزدیک ^{۱-} ۲۹۵ ۲۹ به ارتعاشهای خمشی متقارن H-D گروه متیل نسبت داده شد. اتصال کووالانسی MAH روی پلیپروپیلن با تغییرات ایجادشده در طیف FTIR در ناحیه ^{۱-} ۲۰۰۰ د۰۰۰ تأیید شد. نوارهای جذبی ارتعاشهای کششی متقارن گروه کربونیل O=D از گروه انیدریدی پیوندخورده به پلیپروپیلن در ۱۷۱۰ و ^{۱-} ۲۹۵ ظاهر شد. ارتعاشهای کششی H-C آلیفاتیک، در ناحیه ۲۹۱۵ و ^{۱-} ۲۹۵ دیده شد. نوار جذبی نزدیک ^{۱-} ۲۹۲۳ سه ارتعاشهای خمشی متقارن H-C گروه متیلن و نیز نوار متیل مربوط است. در طیف FTIR پلیپروپیلن هیدروکسیل دارشده، نوارهای جذبی قوی در ناحیه ۱۹۳۵ و ^{۱-} ۲۹۵ یا ۲۹۵ کروه میلن و نیز نوار متیل مربوط است. در طیف FTIR پلیپروپیلن هیدروکسیل دارشده، نوارهای جذبی قوی در ناحیه ۱۹۳۵ و از ۲۹۰۰ مین، گروه هیدروکسیل دارشده، نسبت داده شد. پس از واکنش با اتانول آمین، گروههای کربونیل به موقعیتهای پایین جابه جا شدند و ارتعاشهای کششی گروه C-



.PP-g-PSt

Fig. 2. FTIR spectra of TEMPO, TEMPO-OH, PP-TEMPO and PP-g-PSt.

سوکسینیمید در ناحیه ۱۷۰۰ و ۱۳۵۰ ظاهر شدند. ارتعاشهای کششی C-H sp³ آلیفاتیک زنجیرهای پلی پروپیلنی، نوارهای جذبی را در ناحیه ۲۹۲۰ و ۲۹۶۰ نشان دادند. پس از واکنش پلی پروپیلن هیدروکسیل دارشده با گروه استیل پیک جدیدی در ناحیه ۲۰m ۱۷۸۰ ظاهر شد که تأییدکننده ارتعاش کششی گروه کربونیل استیل است. جذب در ۲۰m ۱۳۷۵ نیز به ارتعاشهای خمشی H-C گروههای متیل و جذب موجود در ۲۰m ۱۲۸۵ به CHCl در پیوند OCHClPh نسبت داده شد. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی پیوند IC-C میدروکسیل (-OH) در ناحیه ۲۰۵۰ نشانگر از بین رفتن پیوند هیدروژن–اکسیژن و پیوند کامل اکسیژن موجود در گروه هیدروکسیل با گروه کربونیل جفتکننده در اثر واکنش جانشینی است [۴۴].

ىلى(بروبىلر. –استىرى) بيوندزدە بە نانولولە كرىن. چنددىوارە يا بلىمرشدن

ب مرکز مربوین بنا محمد مربوط به ساختارهای PP-TEMPO ،PP-g-PSt مربوط به ساختارهای FTIR ساختار های FTIR ساختار TEMPO-OH و TEMPO را نشان می دهد. در طیف FTIR ساختار



شکل ۳– طیفهای MWCNTs-COOH ،MWCNTs :FTIR و MWCNTs-g-(PP-g-PSt).

Fig. 3. FTIR spectra of MWCNTs, MWCNTs-COOH and MWCNTs-g-(PP-g-PSt).

TEMPO نوار جذبی در ناحیه ۲۰۰ ۹۷۲ به ارتعاشهای کششی پیوند N-O مربوط است. ارتعاش کششی پیوند C-H آلیفاتیک در ناحیه ۲۹۷۴ cm⁻¹ طاهر شد. در طیف FTIR مربوط به TEMPO-OH نوار جذبی در ناحیه ۳۶۰۰ cm⁻¹ به ارتعاشهای پیوند O-H مربوط است و ارنعاش کششی CH³ آلیفاتیک در ناحیه ۲۹۷۲ cm⁻¹ ۱۳۶۰-۱۴۶۰ cm⁻¹

درشت آغاز گر PP-TEMPO از واکنش TEMPO-OH از یواکنش TEMPO-OH با پلی پرو پیلن آلفافنیل کلرواستیل دارشده تهیه شد. طیف FTIR این درشت آغاز گر نوار جذبی را در ۲۰m۵ ۱۳۸۵ نشان داد که به پیوند متیل TEMPO مربوط است. در این طیف، ارتعاش های کششی مربوط به گروههای C-N و O-N ترکیب TEMPO به دلیل هم پوشانی با پیکهای PP مشاهده نشد. در طیف FTIR پلی پرو پیلن پیوند خورده به استیرن با روش NMRP نوار جذبی مربوط به پیوندهای دو گانه کربن حلقه فنیل در ناحیه ۱۴۵۰ و ۱۵۳۰ تا طاهر شدند. نوار جذبی ارتعاش های خمشی خارج از صفحه ای پیوند H-C فنیل در ۲۰m۰ کا را تعاش های خمشی خارج از صفحه ای حلقه آروماتیک در ۲۰m۰ کا دیده شدند. نوار جذبی ارتعاش های خمشی خارج از صفحه ای حلقه آروماتیک در ۲۰m۰ نیز به ارتعاش های خمشی کارج از صفحه ای حلقه آروماتیک در ۲۰m۰ دیده شدند. نوار جذبی H-C آروماتیک در ۲۰m۰ مربوط است.

برای تأیید اکسایش نانولولهها و نانو کامیوزیت (MWCNTs-g-(PP-g-PSt از طيف سنجى FTIR استفاده شد. طيف FTIR نانولولوله خالص، نانولوله عامل دارشده و نانوكاميوزيت حاصل از نانولوله عامل دارشده در شکل ۳ نشان داده شده است. در طیف مربوط به CNTهای خالص ییک مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=C در ۱۶۳۶ cm⁻¹ ظاهر شد. پیک تقریباً قوی در نزدیکی ۳۴۵۰ cm⁻¹ به رطوبت جذب شده مربوط است. در طیف FTIR نانولوله اسیدی نوار جذبی ظاهر شده در ۳۴۳۶ cm^{-۱} به ارتعاش های کششی گروههای OH هیدروکسیل و نوار جذبی در ۱۷۰۶ cm^{-۱} به گروه C=O کربونیل مربوط است. نوار جذبی در ۱۱۶۶ cm⁻¹ به احتمال بسیار زیاد به ارتعاش های کششی پیوند كربن −كسيژن مربوط است. با توجه به اينكه pH نانولولهها در نتيجه چند بار شستوشو به حدود ۷ رسید. بنابراین، گروه کربوکسیل در این pH بیشتر به شکل یون کربوکسیلات دیده می شود که رزونانس بار منفی موجب کاهش ماهیت دوگانه پیوند کربن اکسیژن شده و جابهجایی پیک گروه کربونیل به عددهای موجهای کوچکتر از مقدار معمول نتیجه آن است. بنابرین، پیک در ^۱-۱۶۳۶–۱۶۳۶ (پیک کوچک) متعلق به این گروه است.

در طیف FTIR نانوکامپوزیت (MCNTs-g-(PP-g-PSt) وجود دو پیک قوی در ۳۰۰۰ و ۲۰۲۰ دو یک شانه کوچک در

¹ ۲۹۷۸ به C-H کششی پلی استیرن مربوط است [۴۴]. همچنین، پیک ضعیف در ۲۹۲۲ به ار تعاش کششی C=C مربوط است. دو پیک کوچک در ۲۰۰۰ و ۲۵۰ به حلقههای آروماتیک تک استخلافی (به ویژه پلی استیرن) مربوط است که در نمونه اسیدی MWCNTs، به سمت اعداد موجی بزرگتر جابهجا شد. پیک در ۲۰۰ m۰ ۱۷۲۰ به ار تعاش کششی پیوندهای C=C کششی نسبت داده شد که این پیوندها می توانند به گروههای کربوکسیل بر دیواره نانولولهها [۴۸] یا گروه کلروپروپیونیک کلرید مربوط باشد که به طور کووالانسی به PSt و دیواره نانولولهها متصل شدند [۴۹].

مهدی جایمند و همکاران

شکل ۴، طیف ۲۹۸۳ ^۱ پلیپروپیلن مالئیک انیدریددار و هیدروکسیددارشده، درشتآغازگر PP-TMPO و کوپلیمر PP-g-PSt را نشان میدهد. سه پیک اصلی در ۲۹۵۰، ۱/۴۹ و ۱/۸۹ بهترتیب به پروتونهای CH₂، CH₃ مربوط است. در پلیپروپیلن مالئیک انیدریددارشده پروتون حلقه سوکسینمید



شکل ۴- طیف H NMR '۱۲ (b) ،PP-OH (a) (d) PP-TEMPO. PP-g-PSt (d) و PP-TEMPO.

Fig. 4. ¹H NMR spectra of (a) PP-OH, (b) PP-g-MAH, (c) PP-TEMPO, and (d) PP-g-PSt.

(CH₂-CHO) در ۳/۲۵ ppm ۲/۳-۳/۲۵ ظاهر شد. علامتهای سهتایی واقع در ۳/۸۲ ppm به پروتونهای OH-CH₂ در گروههای هیدروکسیل دارشده جانبی پلی پروپیلن دلالت دارد که به طور مشخص وجود گروههای OH را در پلیمرها تأیید کرد [۵۰].

از سوی دیگر، در طیف H NMR درشت آغاز گر PP-TMPO و کوپلیمر PP-g-PSt، حلپذیری نانولولههای کربن عامل دارشده با پلیپروپیلن در حلالهایهای آلی معمول (THF و تولوئن، کلروفرم) شناسایی محصول را با NMR امکانپذیر می سازد. دلیل وجود واحدهای TEMPO در درشت آغاز گر تهیهشده، ظهور پیکهای نواحی ۳۷۰ و mod ۹/۰–۸/۰ بهتر تیب معرف پروتونهای تترامتیل از TEMPO و پروتونهای متیلن از زنجیر پلیپروپیلنی است [۵۱]. آزمون H NMR محصل تأییدکننده واکنش موفقیت آمیز پیوندزنی کوپلیمر PP-g-PSt بر نانولولههای کربن به استناد ظهور جابه جایی شیمیایی پیکهای مربوط به پروتونهای آروماتیک در پلیاستیرن در ناحیه میلی ۲/۱۰ ppm و پروتونهای آلیفاتیک پلیاستیرن در ناحیه

بررسی خواص گرمایی

شکل ۵ نتایج گرماوزنسنجی نانولوله کربن و پلیپروپیلن خالص و نانوکامپوزیت (MWCNTs-g-(PP-g-PSt حاصل از روش NMRP را نشان میدهد. همانطور که در این شکل دیده می شود، نانولولههای



شكل ۵– منحنى هاى TGA: (a) نانولوله كربن چندديواره (c) خالص، (d) پلى پروپيلن تك آرايش (iPP) و (c) .NMRP خاصل از روش MWCNTs-g-(PP-g-PSt) - مال از روش Fig. 5. TGA curves of (a) pure MWCNTs, (b) isotactic polypropylene (iPP) and (c) MWCNTs-g-(PP-g-PSt) nanocomposite derived from NMRP.

خالص کاهش وزن بسیار کمی را در دمای زیاد نشان دادند. کاهش وزن کم نانولولهها به اکسایش ناخالصیهایی چون گرافیت و دوده همراه نانولوله و نیز آب احتمالی همراه نانولوله مربوط است. در پلی پروییلن خالص، بەدلىل وجود ييوندھاي كووالانسى كربن ھيدروژن، تخريب پلیمر از دمای C°۳۵۰ شروع و با سرعت زیادی انجام شد و تا دمای ۴۵۰°C در نهایت به صفر رسید. اما، در نانولولههای عامل دارشده با یلیمر، تخریب پلیمر در حدود ℃۴۰۰ شروع شد و تا دمای ℃۴۶۵ ادامه یافت و در نهایت به ٪۳ وزنی رسید که به وزن نانولولههای به کاررفته در پلیمر مربوط است [۴۴] به دلیل پیوندهای ایجادشده میان نانولوله های کربن و پلی پروییلن، تخریب گرمایی پلی پروییلن مشکل تر شده و در واقع پلی پروپیلن مقاوم گرمایی با استفاده از تهیه نانو كاميوزيت ايجاد شده است. نانولولههاي اضافه شده به پلي يروييلن در انتهای تخریب گرمایی در محیط باقی مانند. شکل ۶، دمانگاشت DSC مربوط به یلی پروییلن، کویلیمر PP-g-PSt و نانوکامیوزیت MWCNTs-g-(PP-g-PSt) حاصل از NMRP را نشان می دهد. در دمانگاشت DSC پلیپروییلن، دمای ذوب ۲۶۸°C به پلیپروییلن تکآرایش مربوط است. پس از پیوندزنی کوپلیمر تهیهشده بر نانولولههای کربن، تغییر چشمگیر دمای ذوب در نانوکامیوزیت

رن) بیوندز ده به نانولوله کرین. چنددیواره با بلیمر شدن.



شکل ۶-دمانگاشت DSC:(a) پلی پرو پیلن خالص (PP)، (PP) و PP-g-PSt (c) نانوکامپوزیت (MWCNTs-g-(PP-g-PSt حاصل از روش NMRP.

Fig. 6. DSC thermogram of (a) pure PP, (b) PP-*g*-PSt, and (c) MWCNTs-*g*-(PP-*g*-PS) tnanocomposite derived from NMRP method.

مهدی جایمند و همکاران

حاصل شد و افزایش شایان توجه T_g پلیمر دیده شد. این افزایش T_g تا دمای C°۱۶۰، تأییدکننده نقش مؤثر نانومواد در بهبود خواص پلیمری مدنظر است. ننایج نشان داد، T_g نانوکامپوزیت نسبت به پلی پروپیلن خالص افزایش شایان توجهی داشته است.

بررسی شکلشناسی

شکل ۷، عکسهای TEM نانولولههای کربن خالص و نانوکامپوزیت MCNTs-g-(PP-g-St) حاصل از روش NMRP را نشان میدهد. متوسط قطر داخلی و خارجی نانولولههای خالص، بهترتیب ۱۰-۵ و ۳۵ ۳۵ ۳۵-۲۵ بود. دیواره نانولوله شامل ۱۵-۱۰ لایه گرافیتی و متوسط طول نانولولهها تقریباً چند میکرومتر بود. در شکل ۷ (۵) لولههای تکی جدا از هم در شکل قابل دیدن هستند و در شکل ۷ (۵) با بزرگنمایی بیشتر نیز هیچ فاز نشانداری با درجه متفاوت و رنگ (خاکستری) شناسایی

نشد. برای نمونههای عامل دارشده با پلیمر (شکلهای ۷ (۵) و (۵)) در دامنه فضایی کمتر از آنچه دیده می شود، بخشهایی از نانولولهها با لایه ای از پلیمر پوشش یافتند و نانولولوله ها متصل به هم کلوخه ای شدند [۵۲]. در شکلهای ۷ (۵) و (۵) ساختار پوسته هسته کاملاً مشخص است. نانولولوله کربن از لایه های گرافیتی متداول تشکیل شده و پوسته پلیمری به شدت بر دیوار خارجی اثرگذار است. همچنین، متوسط ضخامت پوسته با کاهش م M و محتوای پلیمری کاهش یافته است. از مقایسه نتایج TEM نانولوله های کربن خالص و عامل دارشده با روش NMP مشخص شد، ضخامت پوشش لایه پلیمر روی نانولوله ها کاملاً یکسان نیست. آغاز و انتشار پلیمر شدن نه مولکولی رشدیافته نمی توانند در نانولوله های برهم انباشته توزیع و پخش شوند (حداقل نه به طور کامل).













شکل ۸ – عکس های TEM نانو کامپوزیت MWCNTs-g-PP حاصل از فرایند استری شدن. Fig. 8. TEM images of MWCNTs-g-PP nanocomposite derived from sterification process.

شکل ۸ عکسهای TEM نانوکامپوزیت MWCNTs-g-PP حاصل از فرایند استری شدن را نشان می دهد. نتایج آزمون نشانگر پخش خوب و مناسب کربن نانولولههای عامل دارشده در محلول است. در بزرگنمایی بیشتر عکسهای TEM نشان داده شد، سطح نانولولههای کربن با موادی بی شکل پوشش یافتند که به پلیمرهای پلی پروپیلنی نسبت داده شده است. شکل ۹، عکس SEM نانوکامپوزیت MWCNTs-g-PP را پس از آبکافت کاتالیزی باز نشان می دهد. این عکس رسوب جامد حاصل از گسست شیمیایی نانولولههای عامل دارشده را نشان می دهد. وجود مقدارهای مشخص نانولولههای کربن در نمونه



شکل ۹- عکس SEM نانوکامپوزیت MWCNTs-g-PP پس از آبکافت کاتالیزی باز.

Fig. 9. SEM image of MWCNTs-*g*-PP nanocomposite after catalytic open hydrolysis.

بررسی شده آشکار است. نتایج حاصل از غیر عامل دار کردن از راه آبکافت کاتالیزی باز و در پی آن آزمون SEM شاهدی قوی بر این نتیجه بوده که پیوندهای استری بخش مهم و مسئول اتصال کووالانسی پلیمرهای پروپیلنی به نانولولههای کربن است. غیر عامل دارشدن با آبکافت کاتالیزی باز در حقیقت باعث کنده شدن بخشی از پروپیلن از نانولولهها می شود و آبکافت بعدی در شرایط ناهمگن واکنش سبب از بین رفتن اتصال های باقی مانده پلیمری می شود.

عکسهای SEM از MWCNTs خالص و نانوکامپوزیت همگن MWCNTs-g-PP در شکل ۱۰ نشان داده شده است. شکلهای (a) و (b) سطحهای بسیار صاف و تمیزی را برای نانولولهها کربن نشان میدهند. در حالی که عاملدارشدن کربن نانولولهها با پلیپروپیلن موجب تغییر در زبری سطحها میشود و این بدان معناست که MWCNTS-g-PP به طور مشخص سطحهای زبرتری از نانولولههای خالص را دارند. مشاهده ساختارهای بی قاعده و نامنظمی نیز بر سطحهای نانولولهها بیانگر این نکته است که فرایند عامل دارکردن به شکل حجمهای کروی نانولولهها ظاهر شده است (عکسهای ۱۰ (b) و (c)).

شناسایی ساختاری مستقیم نانوکامپوزیت همگن MWCNTs-g-PP با عکسهای TEM بررسی شد. همان طور که در شکل ۱۱ دیده می شود، MWCNTs-g-PP دارای لایه های پلی پروپیلنی با ضخامت می شود، MWCNTs-g-PP دارای خارجی نانولوله هاست. این نتیجه تأییدکننده این است که پلی پروپیلن به طور همگن به سطح نانولوله ها پیوند خورده است. پخش بهبودیافته MWCNTs-g-PP در ماتریس پلی پروپیلن در عکسهای SEM نشان داد، نانولوله های کربن خیلی









شكل ۱۱- عكس هاى TEM نانوكامپوزيت همگن MWCNTs-g-PP.

Fig. 11. TEM images of MWCNTs-g-PP hempgenous nanocomposite.

خوب و همگن با امتزاجپذیری زیاد PP و MWCNTs-g-PP در ماتریس پلیپروپیلن پراکنده شدند.

نتيجه گيري

در کار پژوهشی حاضر، نانوکامپوزیت پلیپروپیلن اصلاحشده با پلیاستیرن و نانولوله کربن چنددیواره با روشهای جدید پلیمرشدن تهیه شدند. دو روش ساده و نیز کنترلشده برای اصلاح پلیپروپیلن بهکار گرفته شد. با طیفهای HNMR و FTIR تهیه موفقیت آمیز نانوکامپوزیتهای مربوط تأیید شد. عکسهای میکروسکوپی الکترونی نشان داد، پلیپروپیلن بهطور همگن به سطح نانولولهها

پیوندخورده است. همچنین نشان داد، نانولولههای کربن خیلی خوب و همگن با امتزاجپذیری زیاد PP و MWCNTs-g-PP در ماتریس پلیپروپیلن پراکنده شدند. همچنین، دمانگاشت DSC پلیپروپیلن و کوپلیمر PP-g-PSt پس از پیوندزنی کوپلیمر تهیهشده بر نانولولههای کربن، تغییر چشمگیر دمای ذوب نانوکامپوزیت و افزایش آن را تا دمای ۲۰۰۵ نشان داد که تأئیدکننده نقش مؤثر نانومواد در بهبود خواص پلیمری مدنظر است.

تېپه و شناسایی کویلیمر یلی(یروییلن –استیرن) یېوندزده به نانولوله کربن چنددیواره با پلیمرشدن

قدردانی

از دانشگاه پیام نور تبریز برای فراهمکردن امکانات لازم برای اجرای این طرح پژوهشی تشکر و قدردانی میشود.

مراجع

- Iijima S., Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature*, 354, 56-58, 1991.
- Cocca M., Avolio R., Gentile G., Pace E. D., Errico M. E., and Avella M., Amorphized Cellulose as Filler in Biocomposites Based on Poly(ε-caprolactone), *Carbohydr. Polym.* **118**, 170-182, 2015.
- Oueiny C., Berlioz S., and Perrin F.X., Electrically Conductive Polymers and Polymer Composites, *Prog. Polym. Sci*, **39**, 707-748, 2014.
- Blackburn J.L., Ferguson A.J., Cho C., and Grunlan J.C., Carbon-Nanotube-Based Thermoelectric Materials and Devices, *Adv. Mater.*, **30**, 1704386, 2018.
- Li J.C., Hou P.X., and Liu C., Heteroatom-Doped Carbon Nanotube and Graphene-Based Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Small*, 13, 1702002, 2017.
- Biju V., Chemical Modifications and Bioconjugate Reactions of Anomaterials for Sensing, Imaging, Drug Delivery and Therapy, *Chem. Soc. Rev.*, 43, 744-764, 2014.
- Arrocha-Arcos A.A. and Miranda-Hernández M., Multiwalled Carbon Nanotubes anode with Low Oxygen Content for Ascorbic Acid Fuel Cells Design, *Int. J. Hydrog. Energy* 43, 7372-7380 2018.
- Zhang G., Jiang S., Yao W., and Liu C, Enhancement of atural Convection by Carbon Nanotube Films Covered Microchannel-

Surface for Passive Electronic Cooling Devices, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **45**, 31202-31211, 2016.

- Balogun M.S., Luo Y., Qiu W., Liu P., and Tong Y., A Review of Carbon Materials and Their Composites with Alloy Metals for Sodium Ion Battery Anodes, *Carbon*, 98, 162-178, 2016.
- Wang S., Liang R., Wang B., and Zhang C., Load-transfer in Functionalized Carbon Nanotubes/Polymer Composites, *Chem. Phys. Lett.*, **457**, 371-375, 2008.
- Thostenson E.T. and Chou T.W., On the Elastic Properties of Carbon Nanotube-based Composites: Modelling and Characterization, J. Phys. D: Appl. Phys., 36, 573-576, 2003.
- Wang S., Liang R., Wang B., and Zhang C., Dispersion and Thermal Conductivity of Carbon Nanotube Composites, *Carbon*, 47, 53-57, 2009.
- Zhu L. and Narh K.A., Numerical Simulation of the Effect of Nanotube Orientation on Tensile Modulus of Carbon-Nanotube-Reinforced Polymer Composites, *Polym. Int.*, 53, 1461-1466, 2004.
- Xiong J., Zheng Z., Qiu X., Li M., Li H., and Wang X., The Thermal and Mechanical Properties of a Polyurethane/Multiwalled Carbon Nanotube Composite, *Carbon*, 44, 2701-2707, 2006.
- Ata M.S., Poon R., Syed A.M., Milne J., and Zhitomirsky I., New developments in Non-covalent Surface Modification,

Dispersion and Electrophoretic Deposition of Carbon Nanotubes., *Carbon*, **130**, 584-598, 2018.

- Selhorst R.C., Puodziukynaite E., Dewey J.A., Wang P., and Barnes M.D., Ramasubramaniam A., and Emrick T., Tetrathiafulvalene-Containing Polymers for Simultaneous Non-Covalent Modification and Electronic Modulation of MoS2 Nanomaterials, *Chem. Sci.* 7, 4698-4705, 2016.
- Bensghaïer A., Truong S.L., Seydou M., Lamouri A., Leroy E., Mičušik M., Forro K., Beji M., Pinson J., Omastová M., and Chehimi M.M, Efficient Covalent Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes with Diazotized Dyes in Water at Room Temperature., *Langmuir*, 33, 6677-6690, 2017.
- Ren F., Yu H., and Wang L., Current Progress on the Modification of Carbon Nanotubes and Their Application in Eectromagnetic Wave Absorption, *RSC Adv.*, 4, 14419-14431, 2014
- Massoumi B., Ramezami M., Jaymand M., and Ahmadinejad M., Multi-walled Carbon Nanotubes-g-[Poly(ethylene glycol)-b-Poly(ε-caprolactone)]: Synthesis, Characterization, and Properties, J. Polym. Res., 22, 214-221, 2015
- Massoumi B., Jaymand M., Samadi R., and Entezami A.A., In Situ Chemical Oxidative Graft Polymerization of Thiophene Derivatives from Multi-walled Carbon Nanotubes, *J. Polym. Res.*, 21, 442-449, 2014.
- Kim J.H., Lee Y., Shama A., and Liu C., Polypyrrole/Carbon Composite Electrode for High Power Electrochemical Capacitors, *Electochim. Acta*, **52**, 1727-1732, 2006.
- 22. www. Wikipedia.org.
- Ahmadian-Alam L., Haddadi-Asl V., Roghani-Mamaqani H., Hatami L., and Salami-Kalajahi M., Preparation of Polystyrene Nanocomposite by In Situ Atom Transfer Radical Polymerization: Study of Polymerization Kinetics in the Presence of Clay, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, 24, 101-112, 2011.
- Matyjaszewski K., Controlled Radical Polymerization, American Chemical Society, Washington, DC, 31, 6836–6840, 1998.
- Cocca M., Avolio R., Gentile G., Pace E.D., Errico M.E., and Avella M., Amorphized Cellulose as Filler in Biocomposites Based on Poly(ε-caprolactone), *Carbohydr. Polym.* 118, 170-182, 2015.
- Steenbock M., Klapper M., Muellen K., Bauer C., and Hubrich M., Decomposition of Stable Free Radicals as Self-Regulation in Controlled Radical Polymerization, *Macromolesules*, 31,

5223-5228, 1998

 Abbasian M., Pakzad M., Ramazani A., and Nazari K., Cellulose Modification through Grafting of Polyacrylonitrile by Atom Transfer Radical Polymerization, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 28, 323-332, 2015.

- Abbasian M., Massomi B., Rashidzadeh B., and Bahrami H., Versatile Method for Synthesis of Electrically Conductive Polypyrrole-Polystyrene Clay Nanocomposites Using ATRP and Chemical Polymerisation Methods, *J. Exp. Nanosci.*, 10, 844-858, 2015.
- Abbasian M., Pakzad M., and Nazari K., Synthesis of Cellulosegraft-Poly Chloromethyl Styrene-graft-Polyacrylonitrile Terpolymer/Organoclay Bionanocomposite by Metal Catalyzed Living Radical Polymerization and Solvent Blending Method, *Polym. Plas. Technol. Eng.*, 18, 1525-6111, 2016.
- Abbasian M. and Amirkhani L., Synthesis of conductive PSt-g-PANi/TiO₂ Nanocomposites by Metal Catalyzed and Chemical Oxidative Polymerization, *Des. Monomers Polym.*, 19, 585-595, 2016
- Abbasian M. and Mahi R., In-Situ Synthesis of Polymer–Silica Nanocomposites by Living Radical Polymerisation Using TEMPO Initiator, *J. Exp. Nanosci.*, 9, 785-798, 2014.
- Abbasian M., Pakzad M., and Amirmanesh M., Polymericaly Modified Clays to Preparation of Polystyrene Nanocomposite by Nitroxide Mediated Radical Polymerization and Solution Blending Methods, *Polym. Compos.*, 38, 1124-1134, 2017.
- Karaj-Abad S.G., Abbasian M., and Jaymand M., Grafting of Poly[(methyl methacrylate)-*block*-styrene] onto Cellulose via Nitroxide-Mediated Polymerization, and Its Polymer/Clay Nanocomposite, *Carbohydr. Polym.*, 152, 297-305, 2016.
- Abbasian M. and Khakpour N.A., Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene Initiated from the Surface of Titanium Oxide Nanoparticles, *J. Nanostruct.*, 6, 35-42, 2016.
- 35. Abbasian M., Masoumi B., Masoudi A., and Rashidzadeh B., Synthesis and Characterization of Polychloromethylstyrene TiO₂-nanocomposite Through a Simple Method via Reversible Addition-Fragmentation Transfer Polymerization, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **53**, 1150-1159, 2014.
- Abbasian M. and Mahmoodzadeh F., Synthesis of Chitosangraft-Poly(acrylic acid) Using 4-yano-4-[(Phenylcarbothioyl) Sulfanyl] Pentanoic Acid to Serve as RAFT Agent, J. Polym. Mater., 32, 527, 2015.
- 37. Abbasian M. and Mahmoodzadeh F., Synthesis of Antibacterial

Silver–Chitosan-Modified Bionanocomposites by RAFT Polymerization and Chemical Reduction Methods, *J. Elast. Plast.*, **49**, 173-193, 2016.

- Abbasian M., Masoumi B., and Rashidzadeh B., Versatile Method via Reversible Addition-Fragmentation Transfer Polymerization for Synthesis of Polystyrene/ZnO– Nanocomposite, *Polym. Eng. Sci.*, 56, 187-195, 2016.
- Kato M., Kamigato M., Sawamato M., and Higashimura T., Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenyl phosphine) ruthenium (II)/MethylAluminum Bis(2,6-di-tert-buthylphenoxide) Initiating System, *Macromolecules*, 28, 1721-1723, 1995.
- Wang J. and Matyjaszewski K., Controlled/Living Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Trasiton-Metal, *Adv. Mater.*, 21, 1043-1048, 1995.
- 41. Patten T.E. and Matyjaszewski K., Atom-Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials; *Adv, Mater.*, **10**, 895-903, 1998.
- Matyjaszewski K., Proceedings of a Symposium on Controlled Radical Polymerization, *ACS Symp.*, **768**, 2-3, 2000.
- Sugihara S., Radzi A.H., Hori S., and Ikeda. I., Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of 2-Boromoetanol, *Polym. Bull.*, 8, 873-879, 2007.
- Abbasian M., Ghaeminia H., and Jaymand M., A Facile and Efficient Strategy for the Functionalization of Multiple-walled Carbon Nanotubes Using Well-defined Polypropylene-grafted Polystyrene, *Appl. Phys. A*, **522**, 2-9, 2018.
- 45. Abbasian M., Shahparian M., and Bonab S.E.S., Chemical Modification of Polypropylene by Nitroxide-mediated Radical

Graft Polymerization of styrene, *Iran. Polym. J.*, **22**, 209-218. 2013.

- Abbasian M., Graft Copolymerization of Styrene onto PVC Poly(vinyl chloride) and Syndiotactic Polystyrene by Living Radical Polymerization, PhD Thesis, Tabriz University, July 2007.
- Abbasian M., Synthesis of Functional Syndiotactic Polystyrene Copolymers with Graft and Block Structures by Nitroxide-Mediated Living Radical Polymerization, *J. Elast. Plast.*, 43, 481-497, 2011.
- Lee S.H., Cho E.N.R., Jeon S.H., and Youn J.R., Rheological and Electrical Properties of Polypropylene Composites Containing Functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes and Compatibilizers, *Carbon*, 45, 2810-2822, 2007.
- De Falco A., Fascio M.L., Lamanna M.E., and Corcuera M.A, Thermal Treatment of the Carbon Nanotubes with Polystyrene under Atom Transfer Radical Polymerization Conditions, *Carbon*, 45, 152-159, 2007.
- Liu J., Dong J.Y., Cui N., and Hu Y., Supporting a Metallocene on Functional Polypropylene Granules for Slurry Ethylene Polymerization, *Macromolecules*, 37, 6275-6282, 2004.
- Park E.S., Jin H.J., Lee I.M., Kim M., and Lee H., Grafting of Polystyrene Branches to Polyethylene and Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83, 1103-1111, 2002.
- Kong H., Gao C.H., and Yan D., Functionalization of Multi-walled Carbon Nanotubes by Atom Transfer Radical Polymerization and Defunctionalization of the Products, *Macromolecules*, 37, 4022-4030, 2004.