Research article

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

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 33, No. 3, 255-270
August-September 2020
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2020.1745

Polystyrene Chains with Different Grafting Densities on the Surface of Graphene Oxide by "Grafting Through" Method

Hanieh Mardani[1] and Hossein Roghani-Mamaqani[1,2*]

1. Faculty of Polymer Engineering, 2. Institute of Polymeric Materials; Sahand University of Technology, P.O. Box 51335-1996, Tabriz, Iran

Received: 25 February 2020, accepted: 24 June 2020

ABSTRACT

Hypothesis: Graphene oxide (GO) modified with a double bond-containing chemical agent was used in the preparation of polystyrene composites by combination of "grafting through" and reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) polymerization methods. The main objectives were (1) application of two reaction sites for in situ grafting of polystyrene chains from the GO surface, (2) increasing of grafting density in the polymerization process by grafting through two different sites and (3) evaluation of styrene RAFT polymerization in two different grafting densities and various GO contents.
Methods: After modification of GO with ethylenediamine (EDA) using nucleophilic ring opening reaction that is resulted in amine-functionalized GO (GOA), coupling reaction was conducted between the GOA and (3-methacryloxypropyl) dimethylchlorosilane (MCS) to obtain GOOHD layers with different modifier contents. Then, grafting through RAFT polymerization method was utilized for preparation of polystyrene composites.
Findings: X-ray photoelectron spectroscopy shows successful modification of the GO layers with EDA and MCS. Molecular bonding characterization was performed by Fourier transform infrared spectroscopy for the neat and modified GO. Variations in electron conjugation were studied by Raman spectroscopy. Molecular weight and polydispersity index of the free and anchored polystyrene chains were calculated from the size exclusion chromatography. By using thermogravimetric analysis, thermal properties and grafting ratios of the modifiers and polystyrene chains were studied. Grafting ratio of the modifiers was 12.9% and 7.5% for the modified GO layers with high and low grafting densities, respectively. Morphology of the GO layers was investigated through transmission and scanning electron microscopy. Oxidation changed the flat and smooth graphite to wrinkled layers, and grafting polystyrene chains resulted in turbid layers.

Keywords:
polystyrene,
graphene oxide,
reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization,
grafting through,
grafting density

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

Please cite this article using:
Mardani H. and Roghani-Mamaqani H., Polystyrene Chains with Different Grafting Densities on the Surface of Graphene Oxide by "Grafting Through" Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 255-270, 2020.

مقاله پژوهشی

زنجیرهای پلی‌استیرن با چگالی‌های پیوندخوردگی متفاوت بر سطح گرافن اکسید با روش پیوندزنی از میان

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

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌وسوم، شماره ۳،
صفحه ۲۷۰-۲۵۵، ۱۳۹۹
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2020.1745

هانیه مردانی[۱]، حسین روغنی ممقانی[۲،۱*]

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، صندوق پستی ۱۹۹۶-۵۱۳۳۵:
۱- دانشکده مهندسی پلیمر، ۲- پژوهشکده مواد پلیمری

دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۶، پذیرش ۱۳۹۹/۴/۴

چکیده

فرضیه: گرافن اکسید (GO) اصلاح‌شده با عامل شیمیایی دارای پیوند دوگانه در تهیه کامپوزیت‌های پلی‌استیرنی با روش ترکیبی پیوندزنی از میان و پلیمرشدن انتقال زنجیر افزایشی-جدایشی برگشت‌پذیر (RAFT) به‌کارگرفته شدند. به‌کارگیری دو موقعیت واکنش برای پیوندزنی درجای زنجیرهای پلی‌استیرن از سطح گرافن اکسید، افزایش چگالی پیوندزنی (پیوندخوردگی) در فرایند پلیمرشدن با روش پیوندزنی از میان در دو موقعیت مختلف و بررسی پلیمرشدن RAFT استیرن با دو چگالی پیوندزنی مختلف و نیز مقدار متفاوت گرافن، هدف‌های اصلی این پژوهش بودند.

روش‌ها: پس از اصلاح GO با اتیلن‌دی‌آمین (EDA) و دستیابی به GO عامل‌دارشده با EDA (GOA)، واکنش جفت‌شدن میان GOA و ۳-(کلرودی‌متیل سیلیل) پروپیل متاکریلات (MCS) برای به‌دست آوردن لایه‌های GOA اصلاح‌شده با MCS (GOOHD) با مقدار متفاوت اصلاح‌کننده انجام شد. سپس، روش پیوندزنی از میان پلیمرشدن RAFT برای تهیه کامپوزیت‌های پلی‌استیرنی به‌کار گرفته شد.

یافته‌ها: نتایج طیف‌نمایی نورالکترونی پرتو X نشان داد، اصلاح لایه‌های گرافن اکسید با EDA و MCS موفقیت‌آمیز بوده است. همچنین، آزمون طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه نشان داد، پیوندهای مولکولی به‌درستی طی واکنش‌ها تشکیل شدند. تغییرات مزدوج‌شدگی الکترونی نیز با طیف‌نمایی رامان مطالعه شد. متوسط عددی وزن مولکولی و شاخص پراکندگی زنجیرهای پلی‌استیرن پیوندخورده و آزاد با روش سوانگاری ژل تراوایی محاسبه شد. با آزمون گرماوزن‌سنجی، خواص گرمایی و نسبت‌های پیوندزنی اصلاح‌کننده‌ها و زنجیرهای پلی‌استیرن بررسی شد. نسبت پیوندزنی اصلاح‌کننده‌ها به‌ترتیب ۱۲/۹ و ٪۷/۵ برای لایه‌های اصلاح‌شده GO با چگالی‌های پیوندزنی کم و زیاد به‌دست آمد. عکس‌های میکروسکوپی الکترونی پویشی و عبوری نشان داد، در اثر اکسایش، لایه‌های صاف و مسطح گرافیت به لایه‌های چروکیده تبدیل می‌شوند و اتصال زنجیرهای پلی‌استیرن به سطح لایه‌ها از شفافیت و وضوح آن‌ها می‌کاهد.

واژه‌های کلیدی

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

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

مقدمه

گرافن به‌عنوان نانوماده تک‌لایه با ضخامت اتمی، متشکل از اتم‌های کربن برای تهیه کامپوزیت‌های پلیمری مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته است [۱،۲]. گرافن به‌دلیل داشتن ساختار صفحه‌ای و هندسی ویژه، خواص شایان توجهی نشان می‌دهد. به‌دلیل برهم‌کنش اوربیتال‌های مولکولی π (π–π stacking) و نیروهای واندروالس فاصله میان لایه‌های گرافن کاهش می‌یابد و به ساختار گرافیت (G) تبدیل می‌شود. بنابراین، توزیع و پراکنش نانولایه‌های گرافن در ماتریس‌های پلیمری مختلف با چالش‌های اساسی روبه‌رو است. اکسایش و عامل‌دارکردن گرافیت برای حل این مشکلات مورد توجه قرار گرفته است. طی اکسایش گرافیت، گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار هیدروکسیل، اپوکسی، کربونیل و کربوکسیلیک اسید روی سطح و لبه لایه‌های گرافن تشکیل می‌شوند. این گروه‌ها به‌عنوان موضع عامل‌دارکردن و اصلاح لایه‌ها با مواد واکنش‌دهنده مختلف عمل می‌کنند [۵-۳].

گرافن اکسید (GO) را می‌توان با روش‌های غیرکووالانسی یا کووالانسی عامل‌دار کرد. در عامل‌دارکردن غیرکووالانسی، لایه‌های GO با برخی مولکول‌ها با قابلیت ایجاد برهم‌کنش π، نیروهای واندروالسی و الکتروستاتیک و پیوند هیدروژنی عامل‌دار می‌شوند. ترکیب‌های آروماتیک و پلیمرهای با سامانه مزدوج پرکاربردترین مولکول‌ها برای این نوع عامل‌دارکردن هستند [۲،۶،۷]. گروه‌های اکسیژن در سطح لایه‌های GO که قابلیت واکنش دارند، این لایه‌ها را مستعد عامل‌دارکردن به‌وسیله ترکیبات آلی می‌کنند. گروه‌های کربوکسیلیک اسید، اپوکسی و هیدروکسیل روی لبه و سطح لایه‌های GO، گروه‌های اکسیژن‌دار هستند که به‌عنوان منبعی برای محدوده گسترده‌ای از واکنش‌های عامل‌دارکردن کووالانسی به‌کار می‌روند [۹-۲،۷]. پس از عامل‌دارکردن کووالانسی لایه‌های GO، زنجیرهای پلیمری به‌طور کووالانسی با روش‌های متفاوت پیوندزدن به لایه‌های اصلاح‌شده متصل می‌شوند [۱۲-۱۰]. روش‌های پیوندزنی شامل پیوندزنی از (grafting from)، پیوندزنی از میان (grafting through) و پیوندزنی به (grafting to) هستند [۵،۱۳]. رشد زنجیرهای پلیمری از سطح لایه‌های دارای آغازگر، روش پیوندزنی از نامیده می‌شود [۱۴،۱۵].

در روش پیوندزنی از میان، زنجیرهای پلیمری از راه اتصال درشت‌رادیکال‌های رشدکننده به‌کمک لایه‌های اصلاح‌شده با پیوند دوگانه به سطح لایه‌ها متصل می‌شوند [۲۱-۱۶]. از واکنش‌های جفت‌شدن برای اصلاح لایه‌ها به‌کمک زنجیرهای پلیمری با روش پیوندزنی به استفاده می‌شود [۲۲]. روش‌های پیوندزنی از و پیوندزنی از میان به‌عنوان روش‌های پلیمرشدن درجا شناخته می‌شوند. از این میان، واکنش‌های جفت‌شدن مانند شیمی کلیک، استری‌شدن، سیلان‌دارکردن، آمیددارکردن، آسیل‌دارکردن و نیز جفت‌شدن رادیکالی برای پیوندخوردن زنجیرهای پلیمری پیش‌سنتزی روی لایه‌های عامل‌دارشده با روش پیوندزنی به، استفاده می‌شوند [۵]. شانه‌های پلیمری روی سطح یا لبه لایه‌ها با چگالی پیوندزنی، طول زنجیر و ترکیب درصد شیمیایی متفاوت زنجیرهای پلیمری با این روش‌ها تهیه می‌شوند [۲۳]. از این میان، روش، پیوندزنی از میان نسبت به روش پیوندزنی به، انجام‌شدنی‌تر است، اما چگالی پیوندزنی در مقایسه با روش پیوندزنی از، کمتر است. برای کنترل طول زنجیر و بهینه‌کردن ترکیب درصد شیمیایی زنجیرهای پلیمری پیوندخورده به سطح لایه‌های گرافن، به روش‌های پلیمرشدن کنترل‌شده نیاز است. روش‌های پلیمرشدن رادیکالی کنترل‌شده (RDRP) بر اساس واکنش‌های انتقال و اختتام برگشت‌پذیر هستند [۲۴]. بر این اساس می‌توان پلیمرهای عامل‌دار با وزن مولکولی و شاخص پراکندگی پیش‌بینی‌شده و کنترل‌پذیر تهیه کرد. پلیمرشدن انتقال اتم (ATRP) و پلیمرشدن به‌واسطه نیتروکسید (NMP) براساس سازوکار اختتام برگشت‌پذیر است. اما، پلیمرشدن انتقال زنجیر افزایشی–جدایشی برگشت‌پذیر (RAFT) براساس سازوکار انتقال برگشت‌پذیر است. این نوع روش پلیمرشدن به‌دلیل سازگاری آن با محدوده گسترده‌ای از مونومرها و آسانی شرایط واکنش مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته است [۱۶،۱۷،۲۵،۲۶].

برای اتصال زنجیرهای پلیمری روی زیرلایه‌های مختلف با پلیمرشدن RAFT، از هرسه نوع روش پیوندزنی استفاده شده است. عامل RAFT که از دو بخش گروه ترک‌کننده R و گروه پایدارکننده Z تشکیل شده است، در تعیین روش انجام فرایند اتصال زنجیرهای پلیمری روی سطح زیرلایه نقشی اساسی دارد. در این زمینه، روش پیوندزنی از را می‌توان به روش گروه R اطلاق کرد [۲،۱۵،۲۷،۲۸]. در این روش، عامل RAFT از سمت گروه ترک‌کننده R به زیرلایه متصل می‌شود. در این شرایط، 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 پلیمری را آسان می‌کنند. از سوی دیگر، روش پیوندزنی به را می‌توان روش گروه Z دانست [۲۹،۳۰]. در این حالت گروه پایدارکننده عامل RAFT (گروه Z) به سطح زیرلایه متصل می‌شود و پلیمرشدن با عامل RAFT پیش می‌رود که همیشه به سطح زیرلایه چسبیده است [۲].

پلیمرشدن با روش پیوندزنی از میان با استفاده از پلیمرشدن RAFT به‌ندرت برای اتصال زنجیرهای پلیمری روی سطح G و مشتقات آن به‌کار گرفته شده است [۳۱]. روش ATRP برای اتصال زنجیرهای

پلی‌استیرن به گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیلیک اسید و اپوکسی روی سطح GO نیز استفاده شده است [۱۸،۱۹،۳۲،۳۳]. با وجود این، گروه‌های اکسیژنی می‌توانند برای اتصال زنجیرهای پلیمری با پلیمرشدن RAFT به‌گرفته شوند.

در این راستا، اتصال زنجیرهای پلیمری بر لبه نانوصفحه‌های GO با روش پلیمرشدن RAFT و پیوندزنی از میان انجام شد [۲۱] که با توجه به تعداد محدود گروه‌های کربوکسیل موجود بر لبه GO به تعداد محدودی زنجیرهای پیوندیافته منجر شد. به‌نظر می‌رسد، به‌کارگیری گروه‌های هیدروکسیل و اپوکسی موجود روی سطح که تعداد بسیار بیشتری نسبت به گروه‌های عاملی روی لبه هستند، موجب افزایش تعداد زنجیرهای پیوندیافته می‌شود.

در این کار، روش پیوندزنی از میان با استفاده از روش پلیمرشدن RAFT برای اتصال زنجیرهای پلی‌استیرن روی سطح GO اصلاح‌شده با پیونددوگانه به‌کار گرفته‌شده است. پس از اینکه GO با اتیلن‌دی‌آمین (EDA) از راه واکنش حلقه‌گشا اصلاح‌شد، ۳-(کلرودی‌متیل سیلیل) پروپیل متاکریلات (MCS) در دو مقدار مختلف با گروه‌های عاملی آمین و هیدروکسل به GO اصلاح‌شده متصل شد. سپس، پلیمرشدن RAFT با روش پیوندزنی از میان برای تهیه زنجیرهای پلی‌استیرن اتصال‌یافته به لایه‌های GO با دو چگالی پیوندزنی مختلف به‌کار گرفته شد. به‌کارگیری دو موقعیت واکنش برای پیوندزنی درجای زنجیرهای پلی‌استیرن از سطح لایه‌های GO یکی از اهداف اصلی این کار بود. افزون براین، افزایش چگالی پیوندزنی در فرایند پلیمرشدن با پیوندزنی از میان دو موقعیت واکنش مختلف درنظرگرفته شده است. هدف دیگر بررسی پلیمرشدن با روش RAFT تحت تاثیر تغییر چگالی پیوندزنی و مقدار گرافن بود. اثر محدودشدگی لایه‌های GO اصلاح‌شده در روش پیوندزنی از میان با پلیمرشدن RAFT مونومر استیرن، خواص گرمایی محصولات و نیز شکل‌شناسی سطح لایه‌های GO اتصال‌یافته با زنجیرهای پلی‌استیرن مطالعه شد.

تجربی

مواد

استیرن، آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN، ٪۹۹)، ۳-(کلرودی‌متیل سیلیل)پروپیل متاکریلات (MCS، ٪۸۵)، N′،N-دی‌سیکلوهگزیل کربودی‌ایمید (DCC، ٪۹۹)، ۴-دی‌متیل آمینوپیریدین (DMAP، ٪۹۹) و متیل‌تری‌اکتیل‌آمونیوم کلرید (٪۹۷) از شرکت Aldrich خریداری شدند. خالص‌سازی استیرن و AIBN با توجه به مراجع انجام شد [۳۴،۳۵]. پتاسیم پرمنگنات ($KMnO_4$، ٪۹۹)، سدیم نیترات ($NaNO_3$، ٪۹۹)، منیزیم سولفات ($MgSO_4$)، هیدروژن پراکسید (H_2O_2) و اتیلن‌دی‌آمین (EDA، ٪۹۹) از شرکت Sigmal-Aldrich خریداری شدند. ۱- دودکان‌تیول (٪۹۹) بلافاصله پس از خریداری استفاده شد. سولفوریک اسید (H_2SO_4)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، استون، کلروفرم، n-هگزان، N،N-دی‌متیل‌فرمامید (DMF)، اتانول و ۲-پروپانول از شرکت Merck خریداری شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه عامل RAFT

عامل RAFT، ۲-(دودسیل‌تیوکربنوتیوییل‌تیو)-۲-متیل‌پروپیونیک اسید، CTA، براساس روش بیان‌شده در مراجع تهیه شد [۲۷،۲۸]. بر این اساس، ۱- دودکان‌تیول (۱۰/۱ g، ۰/۰۵ mol)، استون (۲۹/۰ g، ۰/۵ mol) و متیل‌تری‌اکتیل‌آمونیوم کلرید (۰/۵ g، ۱/۲۵ mmol) به بالن سه‌دهانه اضافه شدند و در جو نیتروژن و دمای ۰°C قرار گرفتند. پس از اینکه محلول سدیم هیدروکسید (٪۵۰، ۴/۲ g، ۰/۰۵ mol) به‌آرامی طی ۱۵ min اضافه شد، مخلوط به‌مدت ۲۵ min دیگر به‌سرعت همزده شد. سپس، کربن دی‌سولفید (۳/۸ g در ۵ mL استون، ۰/۰۵ mol) طی ۴۰ min اضافه شد. پس از آن، کلروفرم (۸/۹ g، ۰/۰۷۵ mol) به محتویات راکتور اضافه و محلول سدیم هیدروکسید (٪۵۰، ۲۰ g) طی ۲۰ min افزوده شد و همزدن به‌مدت ۱۲ h ادامه یافت. پس از اتمام واکنش، آب یون‌زدوده (۱۰۰ mL) به محتوای راکتور اضافه شد و از هیدروکلریک اسید (۴۰ mL، ۱/۰۹ mol) برای اسیدی‌کردن محلول آبی استفاده شد. پس از تبخیر استون، جامد باقی‌مانده در ۲-پروپانول (۱۵۰ mL) حل و محصول در n-هگزان بار دیگر خالص‌سازی شد. در نهایت، جامد زردرنگ (۱۱/۰ g) به‌عنوان محصول جداسازی شد.

تهیه گرافن اکسید و GOOHD

گرافن اکسید (GO) بر اساس روش Hummers اصلاح‌شده تهیه شد [۳۶،۳۷]. بدین منظور ۱/۵ g پودر گرافیت (به‌عنوان منبع اصلی) و ۰/۷۵ g از $NaNO_3$ به راکتور ۱۵۰ mL منتقل شد. سپس، ۹۰ mL سولفوریک اسید به آن اضافه شد و به‌مدت ۱۰ min همزده شد. پس از آن، ۴/۵ g پتاسیم پرمنگنات ($KMnO_4$) به‌آرامی به محتویات راکتور افزوده شد، به نحوی که دمای مخلوط واکنش بیشتر از ۲۰°C نشود. سپس، دمای راکتور به ۳۵°C افزایش یافت و به‌مدت ۷ h در این دما نگه داشته شد. پس از افزودن ۴/۵ g دیگر از $KMnO_4$، مخلوط واکنش به‌مدت ۱۲ h در دمای ۳۵°C همزده شد. پس از

اتمام واکنش، محتوای راکتور به mL ۳۰۰ آب یون‌زدوده افزوده شد. سپس، $KMnO_4$ باقی‌مانده با افزودن mL ۱۵ از H_2O_2 (٪v ۳۰) کاهش یافت. پس از چند مرتبه جداسازی با روش مرکزگریزی، شست‌وشوی محصول با محلول HCl (٪v ۱۰) و آب، گرافن اکسید تر با pH حدود ۷ به‌دست‌آمد. پس از اینکه محصول در آب فراصوت‌دهی شد، پودر گرافن اکسید با روش مرکزگریزی جدا و درون گرم‌خانه خلأ در دمای ۷۰°C خشک شد. برای اصلاح گرافن اکسید با EDA، گروه‌های اپوکسی لایه‌های گرافن اکسید و گروه‌های آمین EDA از راه واکنش حلقه‌گشا با هم واکنش دادند [۳۸،۳۹]. در این فرایند، g ۰/۵ گرافن اکسید در mL ۲۰۰ از DMF به‌مدت min ۱۵ فراصوت‌دهی شد و پس از آن EDA (g ۰/۶۱۶۴، mmol ۱۰/۲۹) به مخلوط به‌دست آمده اضافه و تا دستیابی به مخلوط یکدست همزده شد. پس از آن، DCC (g ۸، mmol ۴۱/۷۴) و DMAP (g ۰/۶، mmol ۴/۹۲) طی min ۲۵ به محتویات راکتور افزوده شد. سپس، همزدن به‌مدت h ۱۶ ادامه یافت و در پایان واکنش برای رقیق‌سازی، mL ۱۵۰ از DMF به محتویات راکتور افزوده شد. کاغذ صافی PTFE با قطر منفذ کمتر از µm ۰/۲ برای جداسازی محصول به‌کار گرفته شد. EDA واکنش نداده نیز پس از سه مرحله شست‌وشو با DMF، از محصول جامد به‌دست‌آمده خارج شد. نمک اوره نیز که در نتیجه واکنش استری‌شدن تولید شده بود، با شست‌وشوی محصول با متانول خارج شد. در نهایت، لایه‌های گرافن اکسید اصلاح‌شده با آمین (GOA)، پس از خشک‌کردن محصول صاف و درون گرم‌خانه خلأ در دمای ۷۰°C خشک شدند.

اصلاح گرافن اکسید اصلاح‌شده با آمین با استفاده از MCS

برای اتصال MCS روی سطح لایه‌های گرافن اکسید اصلاح‌شده با آمین (GOA)، پراکنش g ۰/۱۲۵ از GOA در mL ۵۰ اتانول با روش فراصوت‌دهی به‌مدت min ۲۵ انجام شد. سپس، mL ۲۰ آمونیاک به مخلوط مدنظر افزوده شد و در دمای ۴۰°C به‌مدت h ۲ تحت همزدن قرارگرفت. پس از آن، MCS (۰/۵۶۱ و mL ۰/۰۵۶۱ به‌ترتیب برای تهیه نمونه‌های با چگالی پیوندزنی زیاد و کم) قطره‌قطره به مخلوط افزوده شد. سپس در همان دما، به‌مدت h ۱۲ همزده شد. پس از اتمام واکنش، محتوای راکتور در mL ۲۵۰ n–هگزان رسوب داده شد و محصول با روش مرکزگریزی به‌مدت min ۱۵ جداسازی شد. خالص‌سازی محصول به‌وسیله شست‌وشو با استون و رسوب‌دهی دوباره در mL ۱۰۰ n–هگزان انجام شد. محصول نهایی پس از خشک‌کردن درون گرم‌خانه خلأ در دمای ۶۰°C به‌دست آمد. نام‌گذاری محصولات با درنظرگرفتن شرایط اتصال MSC از دو موقعیت مختلف گروه‌های هیدروکسیل (OH) و آمین (D) با چگالی زیاد (H) و کم (L) روی سطح گرافن اکسید انجام شد و از اختصار GOOHDH(L) استفاده شد.

تهیه پلی‌استیرن و کامپوزیت‌های پلی‌استیرن اتصال‌یافته به لایه‌های گرافن اکسید با پلیمرشدن RAFT

پلیمرشدن مونومر استیرن با روش RAFT، در راکتور mL ۵۰ قرارگرفته درون حمام روغن با دمای ثابت‌شده در ۷۰°C انجام شد. نسبت مولی مونومر استیرن، عامل RAFT و آغازگر AIBN به‌ترتیب برابر ۱/۴/۱۰۰۰ درنظر گرفته شد. بنابراین mL ۱۰/۰۸ مونومر استیرن (mol ۰/۰۸۷۵)، g ۰/۱۲۷۵ از CTA (mmol ۰/۳۶) و g ۰/۰۱۴۳۵ (mmol ۰/۹) AIBN در راکتور ریخته شد و به‌مدت min ۹۰ تحت همزدن قرار گرفت. پس از خارج‌شدن اکسیژن در اثر اعمال جو نیتروژن درون محفظه راکتور، درب راکتور بلافاصله بسته شد و درون حمام روغن قرارگرفت. واکنش پلیمرشدن به‌مدت h ۲۲ ادامه یافت و واکنش با سردکردن راکتور درون حمام یخ پایان یافت. تهیه کامپوزیت‌های پلی‌استیرن نیز شبیه فرایند واکنش پلیمرشدن استیرن انجام شد، با این تفاوت که مخلوط پراکنش‌یافته GOOHDL و GOOHDH در mL ۲/۵ از DMF، در مرحله افزودن مونومر استیرن، به راکتور افزوده شد. برای جداکردن زنجیرهای رها و زنجیرهای اتصال‌یافته به لایه‌های گرافن اکسید، محلول کامپوزیت‌ها در DMF تهیه شد و درون دستگاه مرکزگریز با سرعت زیاد قرار گرفت. برای جداکردن کامل زنجیرهای پلیمری آزاد از کاغذ صافی PTFE با قطر منفذ کمتر از µm ۰/۲ استفاده شد.

زنجیرهای پلیمری پیوندخورده به سطح نانولایه‌ها با شست‌وشوی کاغذ صافی در حلال DMF پراکنده شدند و پس از تبخیر حلال، نانوکامپوزیت دارای زنجیرهای پلیمری پیوندی به‌دست آمد. زنجیرهای اتصال‌یافته به لایه‌های گرافن اکسید طی فرایندی از سطح لایه‌های گرافن اکسید جدا شدند. حدود mg ۲۵ زنجیرهای پلی‌استیرن اتصال‌یافته به گرافن اکسید با g ۱ سدیم هیدروکسید و mL ۲۵ از DMF در سامانه بازروانی‌کننده به‌مدت h ۷۲ در دمای ۷۰°C بازروانی شد. در پایان واکنش، پیوند استری میان زنجیرهای پلی‌استیرن و لایه‌های GO شکسته شد. برای جداکردن زنجیرهای پلی‌استیرن، محلول از کاغذ صافی PTFE با قطر منفذ کمتر از µm ۰/۲ عبور داده شد و محلول به‌دست‌آمده قطره‌قطره در اتانول رسوب‌دهی شد. رسوب به‌دست‌آمده درون گرم‌خانه خلأ در دمای ۶۵°C به‌مدت h ۲۴ خشک شد. نام‌گذاری نمونه‌های گرافنی، پلیمری و کامپوزیتی در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- نام‌گذاری نمونه‌ها.

Table1. Describtion of samples.

Sample	Description
EDA	Ethylenediamine
MCS	(3-Methacryloxypropyl)dimethylchlorosilane
G	Graphite
GO	Graphene oxide
GOA	EDA-functionalized GO
GOOHD	MCS-modified GOA
GOOHDL	GOOHD with low density of MCS modifier
GOOHDH	GOOHD with high density of MCS modifier
NLx	GOOHDL/polystyrene composite with X wt% of GOOHDL
NHx	GOOHDL/polystyrene composite with X wt% of GOOHDH
NLxA	GO-grafted polystyrene chains extracted from NLx
NHxA	GO-grafted polystyrene chains extracted from NHx

شناسایی

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) با طیف‌نورسنج Bomem ساخت کانادا انجام شد. به‌طور متوسط برای هر نمونه ۲۴ مرتبه پویش انجام شد. نمونه‌ها برای انجام آزمون در قرص KBr پخش شدند و سپس زیر فشار ۰/۰۱ torr قرارگرفتند. شناسایی ترکیبات سطح نمونه‌ها با طیف‌سنج الکترونی پرتو X (XPS) مدل Gammadata-Scienta Esca 200 مجهز به منبع پرتو X، Al Kα (۶۶/۱۴۸۶ eV) انجام شد. منبع لیزر با طول موج ۷۸۵ nm در طیف‌سنج رامان Senterra Dispersive مدل Bruker Optics ساخت آلمان برای ثبت طیف‌های رامان به‌کار گرفته شد. دستگاه مدنظر به آشکارساز CCD با عمق وضوح ۲ µm مجهز بود. متوسط عددی وزن مولکولی و شاخص پراکندگی نمونه‌ها با به‌کارگیری سوانگار ژل‌تراوای (GPC) مدل Waters 2000 Alliance با سه ستون با اندازه تخلخل ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ Å اندازه‌گیری شد. از THF به‌عنوان حلال با سرعت ریزش ۱ mL/min و از پلی‌استیرن با شاخص پراکندگی نزدیک به ۱ به‌عنوان استاندارد کالیبره‌کردن ستون‌ها استفاده شد. آزمون گرماوزن‌سنجی با دستگاه Polymer Laboratories مدل TGA 1000 ساخت انگلستان برای بررسی مقاومت گرمایی و دمای تخریب نمونه‌ها به‌کار گرفته شد. محدوده دمای اعمال‌شده از دمای محیط تا ۶۰۰°C برای نمونه‌های با وزن ۱۲ mg بود. سرعت گرمادهی برابر با ۱۰°C/min و اندازه‌گیری‌ها در جو نیتروژن با سرعت جریان ۵۰ min/mL انجام شد.

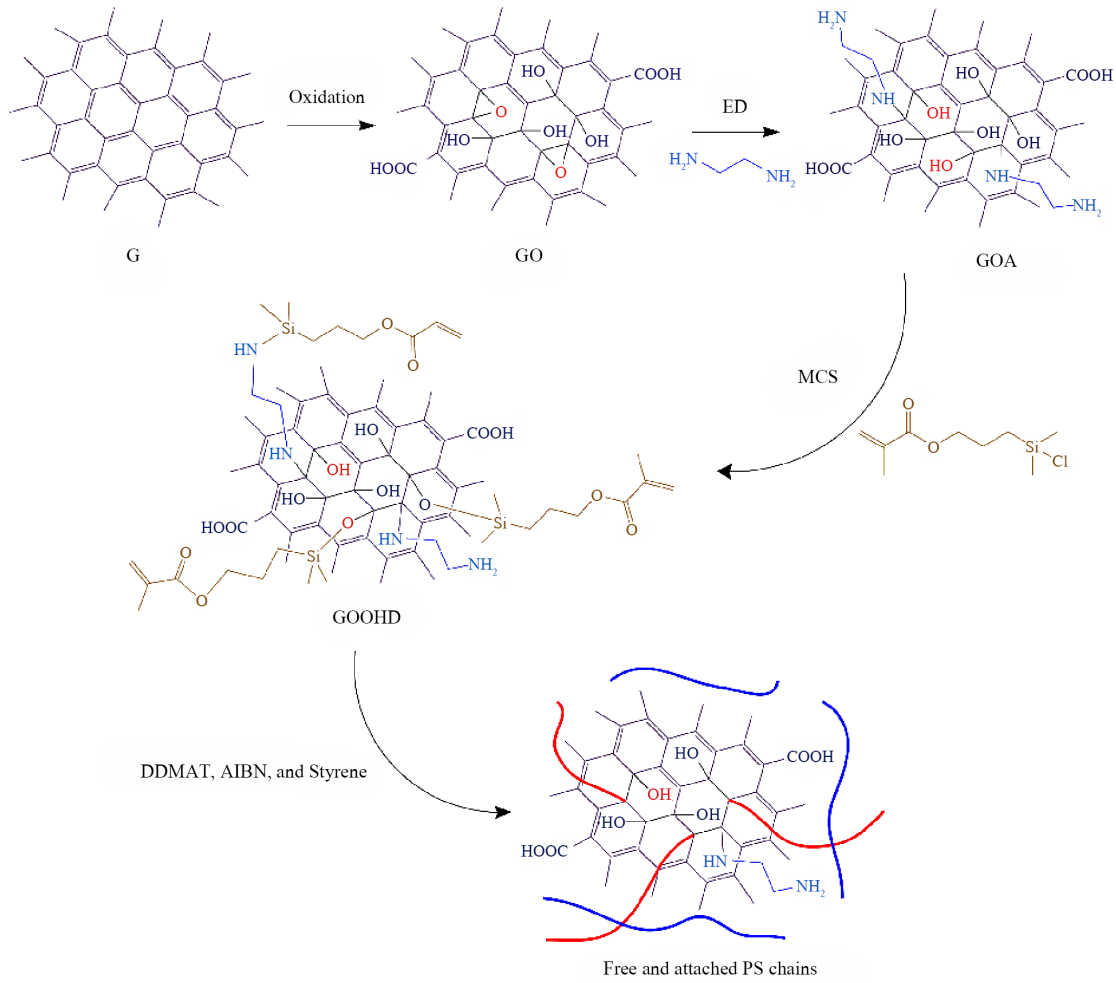
برای بررسی سطح لایه‌های گرافن اکسید از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) TESCAN VEGA ساخت جمهوری چک با ولتاژ kV ۱۷ استفاده شد. سطح نمونه‌ها با طلا و روش رسوب‌دهی فیزیکی بخار به‌کمک دستگاه لایه‌نشانی طلا ساخت شرکت BAL-TEC سوئیس پوشش یافت. از میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) نیز برای بررسی شکل‌شناسی لایه‌های گرافن اکسید استفاده شد. بدین منظور، میکروسکوپ الکترونی عبوری Philips EM 208 ساخت هلند با ولتاژ kV ۸۰ به‌کار گرفته شد. آماده‌سازی نمونه‌ها با رسوب لایه نازکی از نمونه روی گرید توری انجام شد.

نتایج و بحث

کامپوزیت‌های گرافن اکسید اصلاح‌شده با پلی‌استیرن با روش پیوندزنی از میان با پلیمرشدن RAFT تهیه شدند. بدین منظور، ابتدا گرافن اکسید (GO) با EDA از راه واکنش حلقه‌گشا اصلاح شد و GOA به‌دست آمد. MCS برای اصلاح GOA با دو چگالی پیوندزنی متفاوت به‌کار گرفته شده و GOOHD حاصل شد. در نهایت، کامپوزیت‌های گرافن اکسید اصلاح‌شده با پلی‌استیرن با روش پیوندزنی از میان با پلیمرشدن RAFT تهیه شدند (شکل ۱). ویژگی‌های مختلف زنجیرهای پلی‌استیرنی آزاد و اتصال‌یافته به سطح گرافن اکسید و نیز کامپوزیت‌های مربوط مطالعه شد.

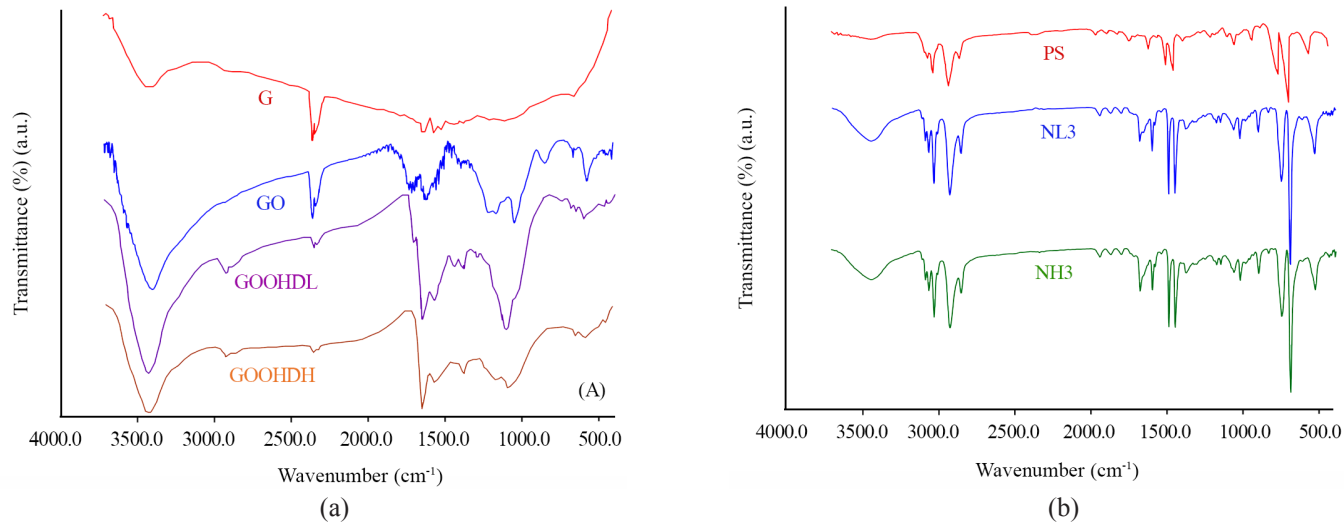
نتایج طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه

شکل ۲ طیف FTIR نمونه‌های گرافیت، گرافن اکسید، GOOHDH، GOOHDL و PS را نشان می‌دهد. از طیف‌سنجی FTIR به‌عنوان روشی کارآمد و توسعه‌یافته برای شناسایی پیوندهای شیمیایی و گروه‌های عاملی می‌توان استفاده کرد. براساس نتایج شکل ۲ (a)، می‌توان گفت، گرافیت به‌درستی اکسید شده است. ظهور پیک‌های گروه هیدروکسیل در $3407\ cm^{-1}$، کربوکسیلیک اسید در $1727\ cm^{-1}$ و گروه عاملی اپوکسی در $848\ cm^{-1}$ و $1046\ cm^{-1}$ شواهدی بر این مدعاست [۴۳-۴۰]. کاهش مزدوج‌شدگی C=C به‌محض اکسیدشدن گرافیت، موجب ظاهرشدن ارتعاش کششی آن در عدد موجی $1628\ cm^{-1}$ شده است. پس از عامل‌دارکردن گرافن اکسید با EDA و MCS، بخش عمده‌ای از گروه‌های اپوکسی به‌وسیله واکنش حلقه‌گشا حذف شدند. نبود پیک‌های اپوکسی در طیف‌های مربوط، تأییدکننده این نوع عامل‌دارکردن است. به‌دلیل کاهش مقدار گروه‌های هیدروکسیل طی عامل‌دارکردن، شدت پیک این گروه‌ها در نمونه‌های با چگالی پیوندزنی زیاد، کمتر است. ظهور پیک‌ها در $2874\ cm^{-1}$ و $2925\ cm^{-1}$ به ارتعاش کششی نامتقارن و



شکل ۱- طرحی از تهیه GOA، GOOHD و زنجیرهای پلی‌استیرن آزاد و اتصال‌یافته به GO اصلاح‌شده.

Fig. 1. General scheme for the preparation of GOA, GOOHD, and free and modified GO-attached polystyrene chains.



شکل ۲- طیف‌های FTIR مربوط به: (a) G، GO، GOOHDH و GOOHDL و (b) PS، NL3 و NH3.

Fig. 2. FTIR spectra for (a): G, GO, GOOHDH, and GOOHDL and (b) PS, NL3, and NH3.

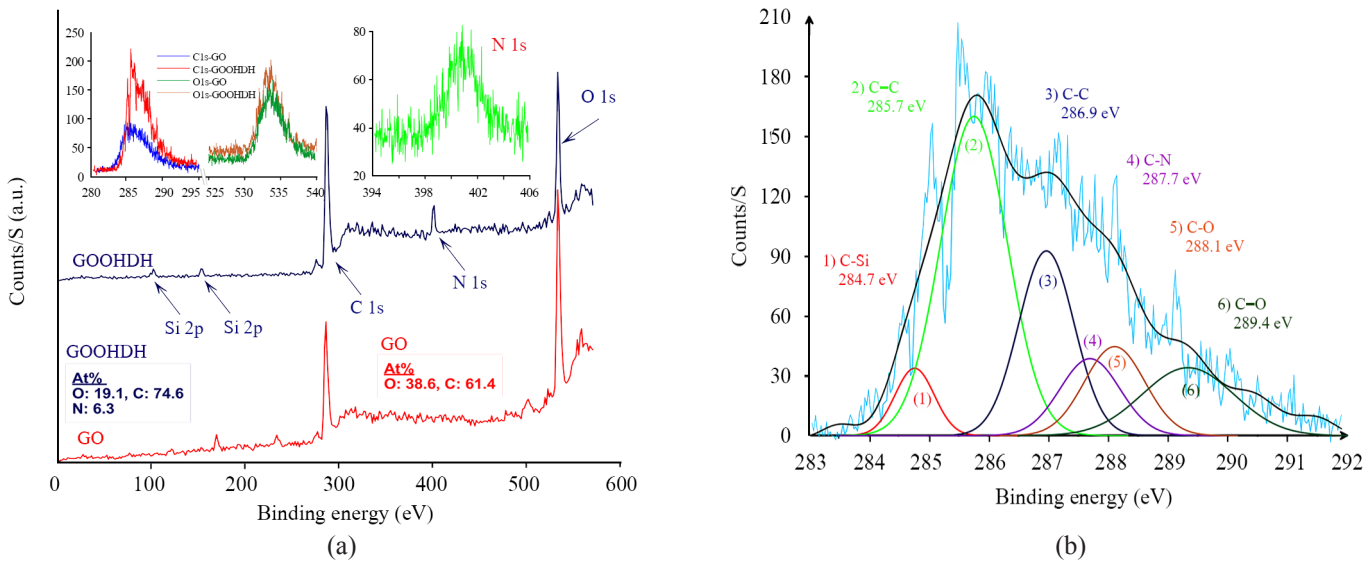
متقارن پیوند C–H موجود در گروه‌های متیل و متیلن نسبت داده شد. همچنین، پیک ظاهرشده در ۱۳۷۷ cm^{-1} به ارتعاش خمشی گروه‌های CH_3 نسبت داده شد [۳۴]. در طیف PS، ظهور پیک‌ها در ۲۸۵۷ و ۲۹۳۰ cm^{-1} به‌دلیل هیبرید sp^3 اتم‌های کربن است. وجود حلقه بنزنی با ظهور پیک‌های مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=C در ۱۴۶۲و ۱۵۱۳ cm^{-1}، ارتعاش کششی ناشی از هیبرید sp^2 اتم‌های کربن در ۳۰۳۲ و ۳۰۶۲ cm^{-1}، پیوندهای اورتون–ترکیبی در ۱۹۷۴–۷۸۴ cm^{-1} و خمش خارج از صفحه پیوند C-H در ۷۷۸–۶۹۴ cm^{-1} تأیید شد. تفاوت در پیوندهای مشخصه در طیف‌های نانوکامپوزیت‌ها و PS، حاکی از برهم‌کنش میان حلقه فنیل زنجیرهای PS و GOA است [۴۴].

نتایج آزمون XPS

با استفاده از آزمون XPS، گرافن اکسید خالص و عامل‌دارشده بررسی شدند تا اتصال EDA و MCS روی سطح نانولایه‌ها تأیید شود. شکل ۳ (a)، پویش کلی XPS نمونه GO و GOOHDH را نشان می‌دهد. افزون بر این، طیف با وضوح زیاد پیک N 1s-GOOHDH و نیز پیک C 1s و O 1s مربوط به طیف‌های GO و GOOHDH در شکل مربوط نشان داده شده است. شکل ۳ (b)، تجزیه طیف C1s مربوط به GOOHDH را نشان می‌دهد. نتایج اصلی مربوط به آزمون XPS و تجزیه عنصری (EA) در جدول ۲ آمده است. برای نمونه GO، وجود پیوندهای C-C، C=C و C-H با ظهور پیک در ۲۸۴/۴ eV تأیید شد. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، در نتیجه اکسایش G، گروه‌های عاملی کربونیل، کربوکسیل، اپوکسی و هیدروکسیل روی سطح لایه‌ها تشکیل می‌شود که وجود پیک‌ها در ۲۸۵/۳ eV تا ۲۸۸/۸ eV تأییدکننده این نوع عامل‌دارکردن است [۴۶–۴۴]. از نتایج XPS و تجزیه عنصری می‌توان مرحله بعدی اصلاح لایه‌های GO، یعنی تشکیل GOOHDH را نیز تأییدکرد. بدین ترتیب که، افزایش مساحت سطح پیک C 1s و کاهش مساحت سطح پیک O 1s پس از اصلاح GO، ظهور پیک‌ها در N 1s، Si 2p و Si 2s به‌ترتیب در ۴۰۱/۱۲، ۱۰۲/۸۴ و ۱۵۴/۷۵ eV، افزایش نسبت C به O از ۰/۷۱ به ۲/۲۶ برای نمونه GOOHDL، ۲/۴۵ برای GOOHDH (طبق نتایج تجزیه عنصری) و ۱/۵۹ تا ۳/۹۰ برای GOOHDH (طبق نتایج XPS)، ظهور پیک‌ها در Si-C و C-N به‌ترتیب در ۲۸۴/۷۸ و ۲۸۷/۷۰ eV، کاهش مساحت سطح پیک کربونیل و کربوکسیل و افزایش مساحت سطح پیک پیوند کربن گرافیتی از جمله دلیل‌های هستند که عامل‌دارکردن موفقیت‌آمیز GO با EDA و MCS را در تهیه نمونه‌های GOOHDH و GOOHDL تأیید می‌کنند [۴۷،۴۸]. مقایسه نسبت C به O برای نمونه GOOHDH و GOOHDL نشان می‌دهد، طی فرایند اصلاح، نمونه GOOHDH بیشتر از GOOHDL کاهش یافته است.

نتایج آزمون GPC

متوسط عددی وزن مولکولی و PDI نمونه‌ها از آزمون GPC به‌دست آمده و نتایج آن نیز در شکل ۴ نشان داده شده است. بر این اساس، تمام نمونه‌ها (زنجیرهای پلیمری اتصال‌یافته به سطح و آزاد) توزیع وزن مولکولی باریک با PDI کم را نشان می‌دهند. این موضوع تأییدکننده پلیمرشدن کنترل‌شده با روش RAFT است [۵]. به‌دلیل اثر محدودیت



شکل ۳- نتایج آزمون XPS: (a) پویش کلی GO و GOOHDH و (b) طیف واپیچی‌شده C 1s نمونه GOOHDH.

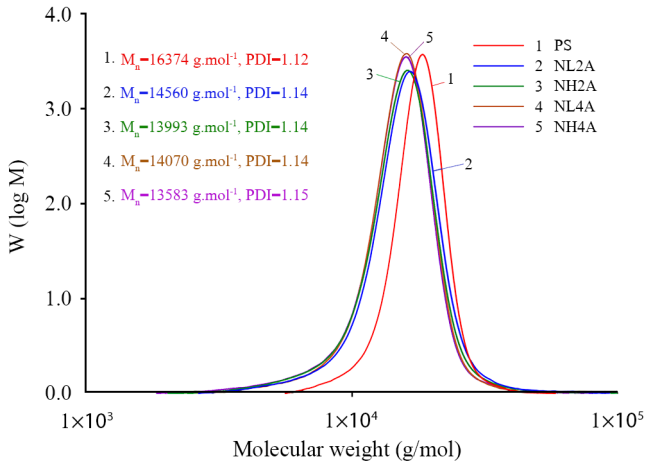
Fig. 3. (a) XPS analysis results: (a) wide scan of GO and GOOHDH and (b) deconvoluted C 1s spectrum of GOOHDH sample.

جدول ۲- ترکیب درصد عنصری سطحی GO و GOOHDH به‌دست‌آمده از طیف XPS (ترکیب درصدهای گروه‌های عاملی سطحی حاصل از تجزیه طیف C 1s و ترکیب درصد عنصری از تجزیه عنصری).

Table 2. Elemental surface composition of GO and GOOHDH from XPS spectrum (surface functional groups compositions from decomposition of the C 1s spectrum, and elemental composition from elemental analysis).

Sample	Ratio			Composition (%)			
	C/Si	C/N	C/O	Si	N	C	O
GO	-	-	1.59	-	-	61.4	38.6
GOOHDH	54.45	11.84	3.90	1.37	6.3	74.6	19.1
	Composition of C in groups						
	C–Si	C–N	C–C	C–O	C=C	C=O	
GO	-	-	8.69	33.90	21.23	36.18	
GOOHDH	5.23	9.19	2034	10.68	42.17	12.39	
	Element Ratio		Element (%)				
	C/N	C/O	N	O	H	C	
G	-	-	-	-	1.2	94.3	
GO	-	0.71	-	55.1	2.4	38.9	
GOOHDL	6.2	2.26	9.0	24.7	3.8	55.8	
GOOHDH	7.04	2.45	7.5	21.5	3.6	52.8	

لایه‌های گرافیتی در پلیمرشدن با روش پیوندزنی از میان، متوسط عددی وزن مولکولی و شاخص پراکندگی زنجیرهای پلیمری اتصال‌یافته به سطح لایه‌ها به‌ترتیب کمتر و بیشتر از زنجیرهای پلیمری آزاد هستند [۴۹]. با افزایش مقدار GOOHD و نیز چگالی پیوندزنی MCS، مقدار زنجیرهای اتصال‌یافته با فعالیت کم افزایش یافته و در نتیجه وزن مولکولی کاهش می‌یابد. افزون بر این، در این حالت غلظت سرهای فعال در سطح لایه‌ها بیشتر است که موجب آسانی در اختتام زنجیرهای اتصال‌یافته به سطح و در نتیجه افزایش PDI می‌شود [۳۴،۴۹]. در حالت کلی، متوسط عددی وزن مولکولی و PDI می‌توانند متأثر از سه عامل واکنش‌های انتقال، غلظت عامل RAFT و احتمال واکنش‌های اختتام رادیکال‌های آزاد در سطح لایه‌های اصلاح‌شده باشند.

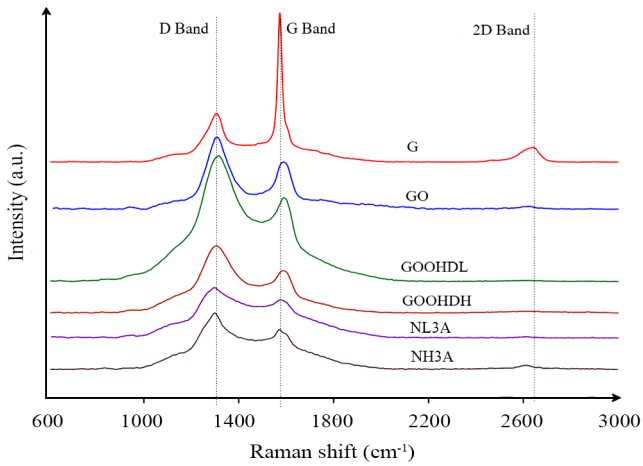


شکل ۴- توزیع وزن مولکولی زنجیرهای پلی‌استیرن آزاد و اتصال‌یافته به گرافن با چگالی‌های پیوندزنی متفاوت.

Fig. 4. Molecular weight distribution of the free and graphene-attached polystyrene chains with various grafting densities.

نتایج آزمون رامان

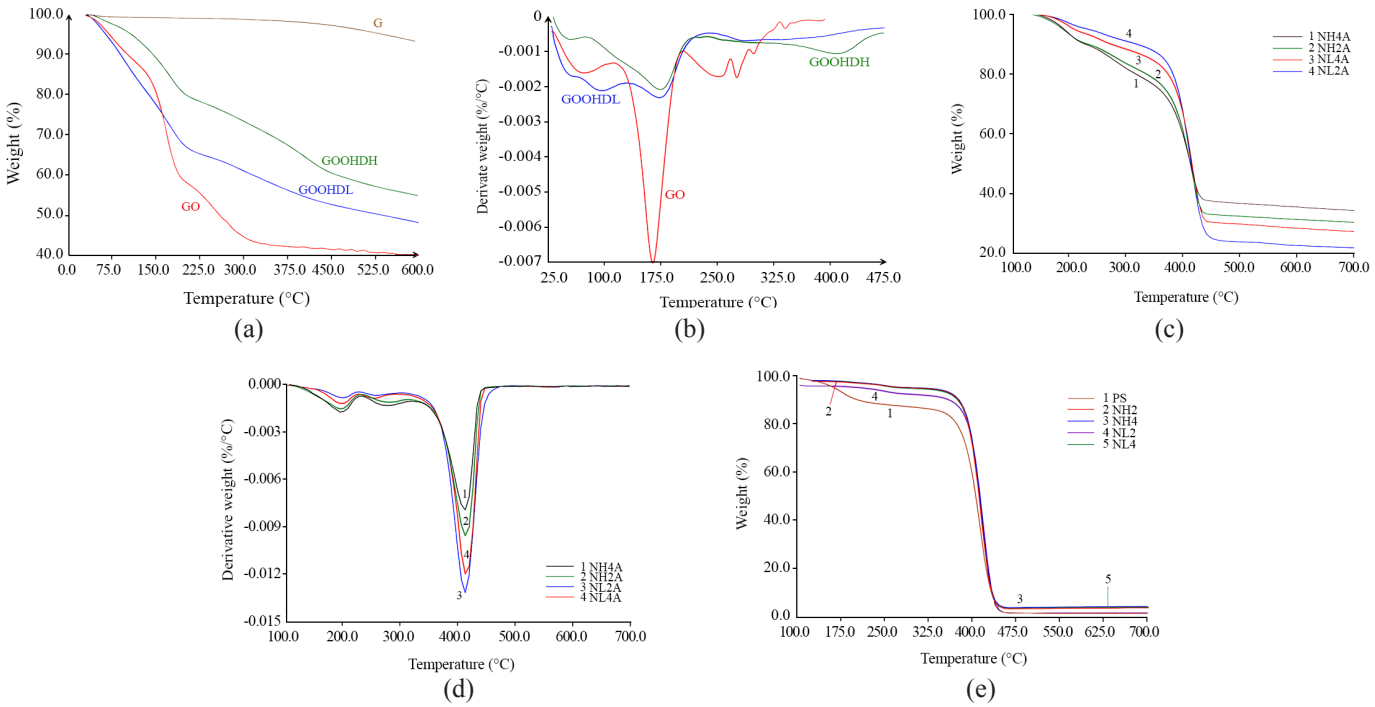
شکل ۵ نتایج آزمون رامان را برای نمونه‌های گرافیت، گرافن اکسید، GOOHDH، GOOHDL، NL3A و NH3A نشان می‌دهد. تغییر حالت مزدوج‌شدگی الکتریکی لایه‌های گرافیت طی اکسایش و کاهش می‌تواند با طیف‌سنجی رامان شناسایی شود [۵۰،۵۱]. ویژگی‌های برجسته مواد بر پایه گرافن ظهور نوارهای G و D و اورتون‌های آن‌ها هستند [۵۲]. نوارهای G و D به‌دلیل پراش مرتبه اول اتم‌های کربن با هیبرید SP^2 از ناحیه‌های آروماتیک نشأت می‌گیرند. نظم‌یافتگی و بی‌نظمی ناحیه‌ها به‌ترتیب به‌وسیله نوارهای G و D بررسی می‌شود [۵۳]. نوار G به‌دلیل ارتعاش پیوند جفت‌های هیبریدی sp^2 کربن به بخش‌های E2g (phonons) نسبت داده می‌شود. در اثر وجود نقص در نمونه‌ها، نوار D آشکار شد که ناشی از شیوه تنفسی حلقه‌های آروماتیک در اثر تبدیل اتم‌های کربن با هیبرید sp^2 به



شکل ۵- طیف‌های رامان برای G، GO، GOOHDL،GOOHDH و گرافن‌های اتصال‌یافته به زنجیرهای پلی‌استیرن با چگالی‌های پیوندزنی مختلف.

Fig. 5. Raman spectra for G, GO, GOOHDL, GOOHDH, and polystyrene-attached graphenes with various grafting densities.

sp^3 هستند. شدت نوار D با افزایش درجه بی‌نظمی افزایش می‌یابد [۵۴،۵۵]. با وجود این، شدت نوار D لایه‌های گرافنی که زنجیرهای PS به سطح آن‌ها متصل شده‌اند، ضعیف‌تر از سایر نمونه‌هاست. در طیف رامان بلورهای کامل G، فقط نوار G دیده می‌شود [۵۶]. اما به‌دلیل نقص‌هایی که حین تهیه G با روش صنعتی ایجاد می‌شود، نوار D نیز در طیف رامان این ماده در ۱۳۱۱ cm^{-1} ظاهر شد [۵۷]. نوار G برای نمونه گرافیت، در ۱۵۷۸ cm^{-1} ظاهر شد که محل آن ۱۹ cm^{-1} بالاتر از نمونه گرافن اکسید است. اما پس از اتصال زنجیرهای PS روی سطح لایه‌ها مزدوج‌شدگی الکترونی به حالت اولیه برگشت و نوار G به محل نمونه G منتقل شد. همچنین، تعداد لایه‌های گرافن می‌تواند به‌وسیله انتقال محل نوار D و شکل اورتون (نوار 2D) آن تخمین زده شود [۵۳]. نوار 2D در طیف گرافن‌های اصلاح‌شده ظاهر نشد که کاهش درجه فشردگی و لایه‌لایه‌شدگی آن‌ها را نشان می‌دهد. نسبت شدت میان نوار G و D (ID/IG) برای توصیف اندازه بلورک‌ها و اندازه نواحی sp^2 به‌کارمی‌رود [۵۶،۵۸]. این نسبت برای لایه‌های گرافیت پیش و پس



شکل ۶- گرمانگاشت‌های (a) TGA و (b) DTG مربوط به G، GO، GOOHDL و GOOHDH و گرمانگاشت‌های (c) TGA و (d) DTG مربوط به زنجیرهای پلی‌استیرنی اتصال‌یافته به گرافن با چگالی‌های پیوندزنی کم و زیاد و (e) نتایج TGA برای زنجیرهای آزاد پلی‌استیرن و کامپوزیت‌های پلی‌استیرن با مقدارهای مختلف GOOHD.

Fig. 6. (a) TGA and (b) DTG thermograms for G, GO, GOOHDL, and GOOHDH, (c) TGA and (d) DTG thermograms for the graphene-attached polystyrene chains with low and high grafting densities, and (e) TGA results for the free polystyrene chains and polystyrene composites with different contents of GOOHD.

جدول ۳- داده‌های به‌دست آمده از گرمانگاشت‌های TGA مربوط به GO اصلاح‌شده با چگالی‌های پیوندزنی متفاوت.

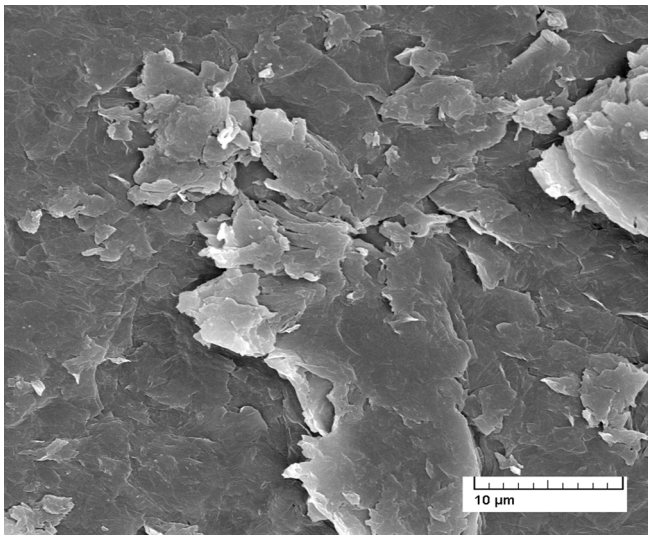
Table 3. Data derived from TGA thermograms of the modified GO with various grafting densities.

Sample	Char value (%)	Modifier content (%)	$G_{r,MO}\times10^2$
GOOHDL	47.5	7.5	8.1
GOOHDH	52.9	12.9	14.7
NH2A	30.3	17.5	-
NH4A	34.4	21.6	-
NL2A	21.9	14.4	-
NL4A	27.4	19.9	-

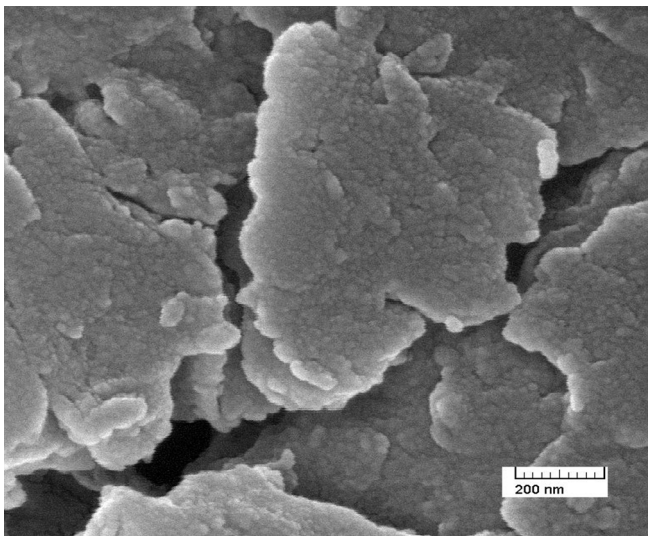
از اکسایش به‌ترتیب ۰/۵۶ و ۱/۳۱ است. این بدین معناست که در نتیجه کاهش بلورک‌های گرافیتی طی شکست مکانیکی و خمیدگی صفحه‌ها، اندازه نواحی sp^2 کاهش می‌یابد.

نتایج آزمون گرماوزن‌سنجی

رفتار تجزیه گرمایی و مقدار باقی‌مانده پس از سوختن نمونه‌های G، GO، GOOHDL، GOOHDH و زنجیرهای PS اتصال‌یافته به سطح لایه‌ها و نیز کامپوزیت‌های پلیمری از راه بررسی کاهش وزن نمونه‌ها به‌عنوان تابعی از دما با TGA ارزیابی شد (شکل ۶). طبق نتایج به‌دست‌آمده، از میان تمام نمونه‌ها با بیشترین مقدار باقی‌مانده پس از سوختن برای لایه‌های گرافیت در محدوده دمای ۲۵°C تا ۶۰۰°C به‌دست‌آمد [۵۹]. بررسی نتایج تخریب گرافن اکسید نشانگر کاهش وزن سه‌مرحله‌ای بود که در ۵۵۰°C به مقدار باقی‌مانده پس از سوختن حدود ٪۴۰ رسید. تخریب در محدوده دمای ۴۰°C–۱۲۷ مربوط به خروج رطوبت است [۶۰،۶۱]. خروج کربن دی‌اکسید و کربن مونوکسید متعلق به تخریب گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار هستند که پایداری کمتری دارند و در محدوده دمای ۱۹۱°C–۱۲۷ اتفاق می‌افتد. گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار با پایداری زیاد در محدوده دمای ۳۲۵°C–۱۹۱ تخریب می‌شوند [۶۲،۶۳]. مقادیر مختلف گروه‌های اکسیژن‌دار و گونه‌های اصلاح‌کننده در GOOHDH و GOOHDL موجب ایجاد رفتار تخریب گرمایی متفاوتی در مقایسه با گرافن اکسید می‌شود. این موضوع اتصال اصلاح‌کننده‌ها روی سطح لایه‌های گرافن اکسید را در هر دو نمونه GOOHDH و GOOHDL تأیید می‌کند. دمای تخریب لایه‌های اصلاح‌شده نیز بیشتر از گرافن اکسید بود که نشانگر اثر بازدارندگی گونه‌های اصلاح‌کننده است. دلیل اصلی این رفتار کاهش مقدار گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار طی فرایند اصلاح است. مقدار باقی‌مانده GOOHDL و GOOHDH به‌ترتیب حدود ۴۷/۵ و ۵۲/۹°C بود که در ارتباط با تخریب گونه‌های اصلاح‌کننده است. مقدار این گونه‌ها برای نمونه‌های GOOHDL و GOOHDH از محاسبه تفاوت کاهش وزن میان لایه‌های اصلاح‌شده و گرافن اکسید به‌ترتیب ۷/۵ و ٪۱۲/۹ تعیین شد. بررسی داده‌ها نشان داد، تخریب نمونه‌های PS اتصال‌یافته به سطح گرافن اکسید شامل سه مرحله است. مرحله اول و دوم به تخریب گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار نسبت داده می‌شوند و مرحله سوم نتیجه تخریب زنجیرهای PS اتصال‌یافته به سطح لایه‌هاست. لایه‌های گرافنی اصلاح‌شده پایداری گرمایی کمتر و کاهش وزن سریع‌تری نسبت به لایه‌های گرافنی اتصال‌یافته با زنجیرهای PS نشان دادند [۶۲،۶۳]. دمای تخریب و مقدار باقی‌مانده



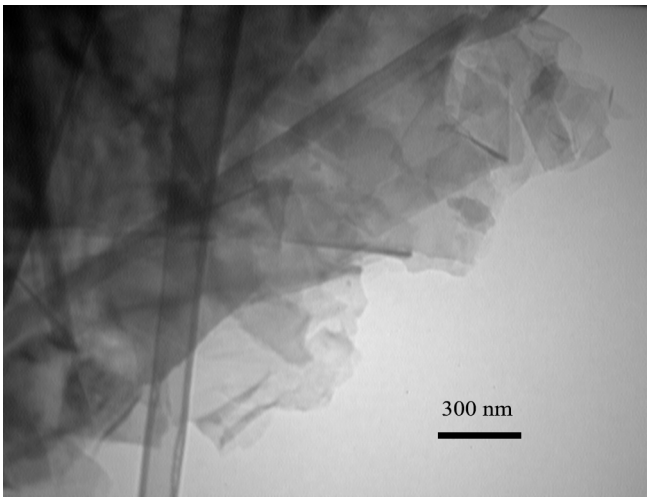
(a)



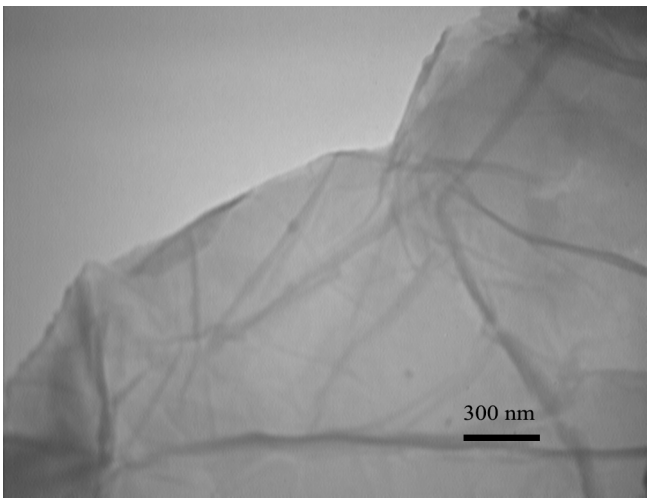
(b)

شکل ۷- عکس‌های SEM مربوط به: (a) GO و (b) NH3A.

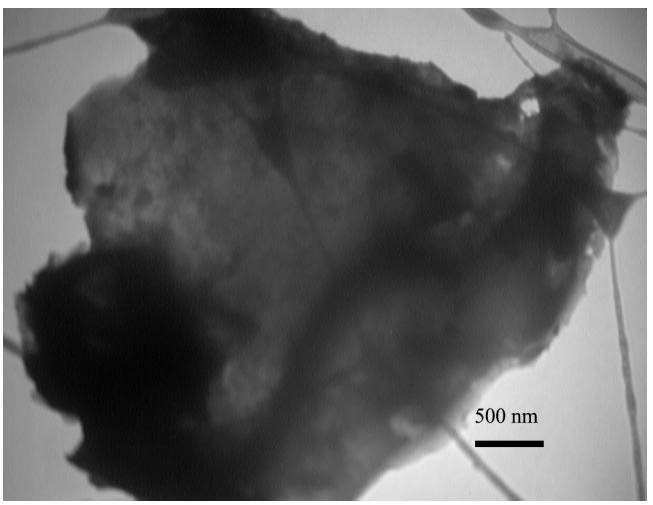
Fig. 7. SEM images for: (a) GO and (b) NH3A.



(a)



(b)



(c)

شکل ۸- عکس‌های TEM مربوط به: (a) گرافیت، (b) GO و (c) NH3A.

Fig. 8. TEM images for: (a) graphite, (b) GO, and (c) NH3A.

پس از سوختن لایه‌های گرافنی اتصال‌یافته با زنجیر PS با افزایش مقدار گرافن افزایش یافت. افزون بر این، مقدار باقی‌مانده پس از سوختن گرافن اتصال‌یافته با زنجیرهای PS با چگالی پیوندزنی زیاد، بیشتر از نمونه‌های با چگالی پیوندزنی کم بود. از سوی دیگر، دمای تخریب و مقدار باقی‌مانده پس از سوختن کامپوزیت‌ها به‌دلیل مقدار کم گرافن و نیز مقدار زیاد زنجیرهای PS آزاد نزدیک هم بود (شکل۶-e). نسبت وزنی گونه‌های اتصال‌یافته (EDA و MCS) با استفاده از نتایج TGA و بهره‌گیری از معادله (۱) محاسبه شد. نتایج محاسبات در جدول ۳ آمده است [۱۴]. در این معادله، $w\%_M$ مقدار کاهش وزن اصلاح‌کننده (EDA و MCS) را مشخص می‌کند:

$$G_{r,M}(\text{weight ratio of M on graphene}) = \frac{w\%_M}{100 - w\%_M} \qquad (۱)$$

نتایج SEM و TEM

شکل ۷ عکس‌های SEM نمونه‌های گرافن اکسید و NH3A را نشان می‌دهد. براساس عکس‌ها، اکسایش گرافیت موجب چین‌خوردگی و خمیدگی لایه‌ها شد [۶۴]. چین‌خوردگی ساختار صفحه‌ها نیز پس از اتصال زنجیرهای PS روی آن کاهش یافت. عکس‌های TEM مربوط به نمونه‌های گرافیت، گرافن اکسید و NH3A نیز در شکل ۸ نشان داده شده است. مشابه عکس‌های SEM، شکل‌شناسی لایه‌های گرافن اکسید و لایه‌های اصلاح‌شده با PS متفاوت از گرافیت است. سطح گرافن اکسید به حالت چروکیده با وضوح زیاد و بدون ناخالصی دیده می‌شود. اما، پس از اصلاح لایه‌های گرافن اکسید با PS، وضوح آن‌ها از بین رفته است. کدورت این صفحه‌ها نشانگر آن است که پرتوالکترونی به‌سختی از ساختار ضخیم لایه‌ها عبور کرده است. در واقع، پس از اتصال زنجیرهای پلیمری روی سطح گرافن اکسید، ضخامت لایه‌های اصلاح‌شده افزایش یافته و بنابراین لایه‌های شفاف به لایه‌های کدر تبدیل شده‌اند [۶۵].

نتیجه‌گیری

پیوندزنی درجای زنجیرهای پلی‌استیرن به سطح لایه‌های گرافن اکسید با چگالی‌های پیوندزنی مختلف با روش پیوندزنی از میان و پلیمرشدن RAFT، برای تهیه کامپوزیت‌های پلیمری گرافن اکسید به‌کار گرفته شد. پس از اینکه GOA از عامل‌دارکردن GO با EDA تهیه شد، GOOHDH و GOOHDL از واکنش GOA و MCS با چگالی‌های پیوندزنی مختلف به‌دست آمدند. در ادامه، کامپوزیت‌های PS با

پلیمرشدن RAFT با روش پیوندزنی از میان تهیه شدند. برای افزایش چگالی پیوندزنی در فرایند پلیمرشدن از دو موقعیت واکنش برای اصلاح گرافن اکسید استفاده شد. اصلاح موفقیت‌آمیز گرافن اکسید با EDA و MCS، با آزمون‌های XPS، FTIR، رامان و TGA تأیید شد. متوسط عددی وزن مولکولی و شاخص پراکندگی زنجیرهای PS آزاد و اتصال‌یافته با آزمون GPC تعیین شدند. خواص گرمایی (دمای تخریب و مقدار باقی‌مانده پس از سوختن) و مقدار اصلاح‌کننده‌ها و زنجیرهای PS، با آزمون TGA بررسی شدند. مقدار اصلاح‌کننده‌ها (EDA و MCS) برای لایه‌های گرافن اکسید با چگالی پیوندزنی کم و زیاد به‌ترتیب ۷/۵ و ۱۲/۹٪ محاسبه شد. با مقایسه نتایج GPC و TGA می‌توان تحت تأثیر قرارگرفتن پلیمرشدن با روش RAFT را با تغییر مقدار گرافن و چگالی پیوندزنی شاهد بود. با افزایش مقدار گرافن و نیز افزایش چگالی پیوندزنی وزن مولکولی پلیمرهای پیوندی کاهش و از طرف دیگر مقدار باقی‌مانده پس از سوختن کامپوزیت‌ها افزایش یافت. شکل‌شناسی لایه‌ها با عکس‌های TEM و SEM مطالعه شد. بر اساس تصاویر، فرایند اکسایش، لایه‌های صاف و مسطح گرافیت را به لایه‌های چین‌خورده تبدیل کرد. همچنین، با اتصال زنجیرهای PS به سطح لایه‌ها، شفافیت لایه‌ها کاهش یافت و مات‌شدگی دیده شد.

قدردانی

از بنیاد علم ایران (INSF) برای حمایت مالی طرح با شماره ۹۶۰۱۳۲۲۰ تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Ding R., Li W., Wang X., Gui T., Li B., Han P., Tian H., Liu A., Wang X., Liu X., Gao X., Wang W., and Song L., A Brief Review of Corrosion Protective Films and Coatings Based on Graphene and Graphene Oxide, *J. Alloys Compd.*, **764**, 1039-1055, 2018.
2. Eskandari P., Abousalman-Rezvani Z., Roghani-Mamaqani H., Salami-Kalajahi M., and Mardani H., Polymer Grafting on Graphene Layers by Controlled Radical Polymerization, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **273**, 102021, 2019.
3. Cao Y., Fu Y., Li D., Zhu C., Zhang B., and Chen Y., Organophosphorus-based Polymer Covalently Functionalized Reduced Graphene Oxide: In-Situ Synthesis and Nonvolatile Memory Effect, *Carbon*, **141**, 758-767, 2019.
4. Thakur K. and Kandasubramanian B., Graphene and Graphene Oxide-Based Composites for Removal of Organic Pollutants : A Review, *J. Chem. Eng. Data*, **64**, 833-867, 2019.
5. 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.
6. Ji X., Cui L., Xu Y., and Liu J., Non-covalent Interactions for Synthesis of New Graphene Based Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **106**, 25-31, 2014.
7. Georgakilas V., Otyepka M., Bourlinos A.B., Chandra V., Kim N., Kemp K.C., Hobza P., Zboril R., and Kim K.S., Functionalization of Graphene: Covalent and Non-covalent Approaches, Derivatives and Applications, *Chem. Rev.*, **112**, 6156-6214, 2012.
8. Ji X., Xu Y., Zhang W., Cui L., and Liu J., Review of Functionalization, Structure and Properties of Graphene/Polymer Composite Fibers, *Compos. Part A*, **87**, 29-45, 2016.
9. Zhang B., Liu L., Wang L., Liu B., Tian X., and Chen Y., Covalent Modification of Graphene Oxide with Poly(N-vinylcarbazole) Containing Pendant Azobenzene Chromophores for Nonvolatile Ternary Memories, *Carbon*, **134**, 500-506, 2018.
10. Du Y., Dong N., Zhang M., Zhu K., Na R., Zhang S., Sun N., Wang G., and Wang J., Covalent Functionalization of Graphene Oxide with Porphyrin and Porphyrin Incorporated Polymers for Optical Limiting, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 2252-2260, 2016.
11. Xu Z., Wang S., Li Y., Wang M., Shi P., and Huang X., Covalent Functionalization of Graphene Oxide with Biocompatible Poly(ethylene glycol) for Delivery of Paclitaxel, *Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 17268-17276, 2014.
12. Pham T.A., Kumar N.A., and Jeong Y.T., Covalent Functionalization of Graphene Oxide with Polyglycerol and Their Use as Templates for Anchoring Magnetic Nanoparticles, *Synth. Met.*, **160**, 2028-2036, 2010.
13. Abousalman-Rezvani Z., Eskandari P., Roghani-Mamaqani H., and Salami-Kalajahi M., Functionalization of Carbon Nanotubes

by Combination of Controlled Radical Polymerization and "Grafting to" Method, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **19**, 102126, 2020.

14. Roghani-Mamaqani H. and Haddadi-Asl V., Grafting Poly(methyl methacrylate) from Azo-functionalized Graphene Nanolayers via Reverse Atom Transfer Radical Polymerization, *Colloid Polym. Sci.*, **293**, 735-750, 2014.
15. Roghani-Mamaqani H. and Khezri K., Polystyrene-attached Graphene Nanolayers by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization: A Grafting from Epoxy Groups with Various Densities, *J. Polym. Res*, **23**, 190, 2016.
16. Matyjaszewski K., Controlled/Living Radical Polymerization: State of the Art in 2002, *Am. Chem. Soc.*, **854**, 2-9, 2003.
17. Matyjaszewski K., Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives, *Macromolecules*, **45**, 4015-4039, 2012.
18. Roghani-Mamaqani H., Haddadi-Asl V., Khezri K., Zeinali E., and Salami-Kalajahi M., In Situ Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene to In-plane Functionalize Graphene Nanolayers: Grafting Through Hydroxyl Groups, *J. Polym. Res.*, **21**, 333, 2014.
19. 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.
20. Mardani H., Roghani H., Khezri K., and Salami M., Polystyrene-attached Graphene Oxide with Different Graft Densities via Reversible Addition-fragmentation Chain Transfer Polymerization and Grafting Through Approach, *Appl. Phys. A*, 1-11, 2020.
21. 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.
22. Gao H. and Matyjaszewski K., Synthesis of Molecular Brushes by "Grafting onto" Method: Combination of ATRP and Click Reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 6633-6639, 2007.
23. Zammarelli N., Luksin M., Raschke H., Der R.H., and Weberskirch R., "Grafting-from" Polymerization of PMMA from Stainless Steel Surfaces by a RAFT-Mediated Polymerization Process, *Langmuir*, **29**, 12834-12843, 2013.
24. Goto A., Tsujii Y., and Fukuda T., Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization (RTCP): A New Class of Living Radical Polymerization, *Polymer*, **49**, 5177-5185, 2008.
25. York A.W., Kirkland S.E., and Mccormick C.L., Advances in the Synthesis of Amphiphilic Block Copolymers via RAFT Polymerization: Stimuli-responsive Drug and Gene Delivery, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **60**, 1018-1036, 2008.
26. Kutalkova E., Mrlik M., Ilcikova M., Osicka J., Sedlacik M., and Mosnacek J., Enhanced and Tunable Electrorheological Capability Using Surface Initiated Atom Transfer Radical Polymerization Modification with Simultaneous Reduction of the Graphene Oxide by Silyl-based Polymer Grafting, *Nanomaterials*, **9**, 308, 2019.
27. Zeinali E., Haddadi-Asl V., and Roghani-Mamaqani H., Synthesis of Dual Thermo- and pH-Sensitive Poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-acrylic acid)-Grafted Cellulose Nanocrystals by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization, *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, **106**, 231-243, 1996.
28. Zeinali E., Haddadi-Asl V., and Roghani-Mamaqani H., Nanocrystalline Cellulose Grafted Random Copolymers of N-Isopropylacrylamide and Acrylic Acid Synthesized by RAFT Polymerization: Effect of Different Acrylic Acid Contents on LCST behavior, *RSC Adv.*, **4**, 31428-31442, 2014.
29. Stenzel M.H., Zhang L., and Huck W.T.S., Temperature-responsive Glycopolymer Brushes Synthesized via RAFT Polymerization Using the Z-Group Approach, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 1121-1126, 2006.
30. Zhao Y., Synthesis of Well-defined Homopolymer and Diblock Copolymer Grafted onto Silica Particles by Z-Supported RAFT Polymerization, *Macromolecules*, **39**, 8603-8608, 2006.
31. Drive O.B. and Engineering B., Facile Syntheses of Cylindrical Molecular Brushes by a Sequential RAFT and ROMP "Grafting-Through" Methodology, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **47**, 5557-5563, 2009.
32. Roghani-Mamaqani H., Grafting Polystyrene with Various Graft Densities Through Epoxy Groups of Graphene Nanolayers via Atom Transfer Radical Polymerization, *Polym. Compos.*, **38**, 2450-2458, 2017.
33. Roghani-Mamaqani H., Haddadi-Asl V., and Khezri K., Confinement Effect of Graphene Nanoplatelets on Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene : Grafting Through Hydroxyl Groups, *Iran. Polym. J.*, **24**, 51–62, 2014.
34. Roghani-Mamaqani H. and Khezri K., A Grafting from Approach to Graft Polystyrene Chains at the Surface of

Graphene Nanolayers by RAFT Polymerization: Various Graft Densities from Hydroxyl Groups, *Appl. Surf. Sci.*, **360**, 373-382, 2016.

35. 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.
36. Guerrero-contreras J. and Caballero-briones F., Graphene Oxide Powders with Different Oxidation Degree, Prepared by Synthesis Variations of the Hummers Method, *Mater. Chem. Phys.*, **153**, 209-220, 2015.
37. Muzyka R., Kwoka M., Smędowski Ł., Díez N., and Gryglewicz G., Oxidation of Graphite by Different Modified Hummers Methods, *New Carbon Mater.*, **32**, 15–20, 2017.
38. Roghani-Mamaqani H., Surface-initiated ATRP of Styrene from Epoxy Groups of Graphene Nanolayers: Twofold Polystyrene Chains and Various Graft Densities, *RSC Adv.*, **5**, 53357-53368, 2015.
39. Parker R.E. and Isaacs N.S., Mechanisms of Epoxide Reactions, *Natl. Res. Counc.*, 737-799, 1959.
40. Wang M., Ma L., Shi L., Feng P., Wang X., Zhu Y., Wu G., and Song G., Chemical Grafting of Nano-SiO_2 onto Graphene Oxide via Thiol-ene Click Chemistry and Its Effect on the Interfacial and Mechanical Properties of GO/Epoxy Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **182**, 107751, 2019.
41. Ban F.Y., Majid S.R., Huang N.M., and Lim H.N., Graphene Oxide and Its Electrochemical Performance, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**, 4345-4351, 2012.
42. Bykkam S.K.V.R., Ch S.C., and Thunugunta T., Synthesis and Characterization of Graphene Oxide and Its Antibacterial Activity Against Klebseilla and Staphylococus Synthesis and Characterization of Graphene Oxide and Its Antimicrobial Activity Against *Klebseilla* and *Staphylococus*, *Int. J. Biotechnol. Res.*, **4**, 1005–1009, 2013.
43. Ghanbari M., Emadzadeh D., Lau W.J., Riazi H., Almasi D., and Ismail A.F., Minimizing Structural Parameter of Thin Film Composite Forward Osmosis Membranes Using Polysulfone/ Halloysite Nanotubes as Membrane Substrates, *Desalination*, **377**, 152-162, 2016.
44. Man S.H.C., Thickett S.C., Whittaker M.R., and Zetterlund P.B., Synthesis of Polystyrene Nanoparticles '"Armoured"' with Nanodimensional Graphene Oxide Sheets by Miniemulsion Polymerization, *Polym. Chem.*, **51**, 47–58, 2012.
45. Yang D., Velamakanni A., Park S., Stoller M., Piner R.D., Stankovich S., Jung I., Field D.A., Ventrice C.A., and Ruoff R.S., Chemical Analysis of Graphene Oxide Films After Heat and Chemical Treatments by X-Ray Photoelectron and Micro-Raman Spectroscopy, *Carbon*, **47**, 145-152, 2008.
46. Wang X., Liu X., Yuan H., Liu H., Liu C., Li T., Yan C., Yan X., Shen C., and Guo Z., Non-covalently Functionalized Graphene Strengthened Poly(vinyl alcohol), *Mater. Des.*, **139**, 372-379, 2018.
47. Gholipour-Mahmoudalilou M., Roghani-Mamaqani H., Azimi R., and Abdollahi A., Synthesis of Hyperbranched Poly(amidoamine)-*grafted* Graphene Nanolayers as a Composite and Curing Agent for Epoxy Resin, *Appl. Surf. Sci.*, **428**, 1061-1069, 2017.
48. Azimi R. and Roghani-Mamaqani H., Gholipour-Mahmoudalilou M., Grafting Poly(amidoamine) Dendrimer-Modified Silica Nanoparticles to Graphene Oxide for Preparation of a Composite and Curing Agent for Epoxy Resin, *Polymer*, **126**, 152-161, 2017.
49. Roghani-Mamaqani H., Haddadi-Asl V., Khezri K., Salami-Kalajahi M., Najafi M., and Mirshafiei-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, 2014.
50. Zhang J., Yang H., Shen G., and Cheng P., Reduction of Graphene Oxide via L-ascorbic Acid, *Chem Commun.*, **46**, 1112-1114, 2010.
51. Frank O., Mohr M., Maultzsch J., Thomsen C., Riaz I., Novoselov K.S., Tsoukleri G., Parthenios J., Papagelis K., Kavan L., and Galiotis C., Raman 2D-Band Splitting in Graphene: Theory and Experiment, *ASC Nano*, **5**, 2231-2339, 2011.
52. Kuila T., Bose S., Khanra P., Kumar mishra A., Hoon Kim N., and Hee Lee J., A Green Approach for the Reduction of Graphene Oxide by Wild Carrot Root, *Carbon*, **50**, 914-921, 2011.
53. Ferrari A.C., Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron–Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects, *Solid State Commun.*, **143**, 47–57, 2007.
54. Journal I., Energy R., Issn E.E., Graphene Oxide Synthesized by Using Modified Hummers Approach, *Int. J. Renew. Energy Environ. Eng.*, **02**, 58–63, 2014.
55. Wang H., Hao Q., Yang X., Lu L., and Wang X., Effect of Graphene Oxide on the Properties of Its Composite with Polyaniline, *Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 821–828, 2010.

56. Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y.A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L.N., and Pimenta M.A., General Equation for the Determination of the Crystallite Size, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 163106-163108, 2006.
57. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., and Geim A.K., Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Phisical Rev. Lett.*, **97**, 187401-1874014, 2006.
58. Wu Z., Zhou G., Yin L., and Ren W., Graphene/metal Oxide Composite Electrode Materials for Energy Storage, *Nano Energy*, **1**, 107–131, 2012.
59. Yasmin A. and Daniel I.M., Mechanical and Thermal Properties of Graphite Platelet/Epoxy Composites, *Polymer*, **45**, 8211-8219, 2004.
60. Riazi H., Jalali-Arani A., Afshar Taromi F., In Situ Synthesis of Silica/Polyacrylate Nanocomposite Particles Simultaneously Bearing Carboxylate and Sulfonate Functionalities via Soap-free Seeded Emulsion Polymerization, *Mater. Chem. Phys.*, **207**, 470-478, 2018.
61. Riazi H., Mohammadi N., and Mohammadi H., Emulsion Copolymerization of Methyl Methacrylate/Butyl Acrylate/Iodine System to Monosize Rubbery Nanoparticles Containing Iodine and Triiodide Mixture, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 2449-2456, 2013.
62. Mousavi A., Roghani-Mamaqani H., Salami-Kalajahi M., Shahi S., and Abdollahi A., Grafting of Silica Nanoparticles at the Surface of Graphene for Application in Novolac-type Phenolic Resin Hybrid Composites, *Mater. Chem. Phys.*, **216**, 468-475, 2018.
63. Mousavi A., Shahi S., and Abdollahi A., Modification of Graphene with Silica Nanoparticles for Use in Hybrid Network Formation from Epoxy, Novolac, and Epoxidized Novolac Resins by Sol-Gel Method: Investigation of Thermal Properties, *eXPRESS Polym. Lett.*, **12**, 187–202, 2018.
64. Bian J., Wei X.W., Lin H.L., Gong S.J., Zhang H., and Guan Z.P., Preparation and Characterization of Modified Graphite Oxide/Poly(propylene carbonate) Composites by Solution Intercalation, *Polym. Degrad. Stab.,* **96**, 1833-1840, 2011.
65. Guterres J.M., Basso N.R.S., and Galland G.B., Polyethylene/Graphite Nanocomposites Obtained by In Situ Polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **48**, 692-698, 2010.