

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

Hossein Roghani-Mamaqani\*

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

Received: 4 April 2017, accepted: 30 July 2017

## ABSTRACT

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

### Keywords:

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

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [r.mamaghani@sut.ac.ir](mailto:r.mamaghani@sut.ac.ir)

### Please cite this article using:

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

# پیوندزنی زنجیرهای پلی استیرن به لبه نانولایه‌های گرافن به روش پیوندزنی از میان با استفاده از پلیمرشدن انتقال زنجیر افزایشی - جدایشی بازگشت پذیر

حسین روغنی ممقانی\*

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

دریافت: ۱۳۹۶/۱/۱۵، پذیرش: ۱۳۹۶/۵/۸

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

## چکیده

نانولایه‌های گرافن با لبه عامل‌دار شده با زنجیرهای پلی‌استیرن به روش، پیوندزنی از میان و پلیمرشدن افزایشی-جدایشی بازگشت‌پذیر (RAFT) تهیه شد. بدین منظور، ابتدا عامل اصلاح‌کننده با پیوند دوگانه (MD) تهیه شد. پس از اصلاح لبه گرافن اکسید (GO) با دو مقدار متفاوت از MD و تهیه گرافن‌های اصلاح‌شده با مقدار کم (LFG) MD و زیاد (HFG) MD، پلیمرشدن RAFT درجا برای پیوندزنی زنجیرهای پلی‌استیرن به لبه نانوصفحه‌ها با دو چگالی پیوند متفاوت به‌کار گرفته شد. آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز نشان داد، اصلاح‌کننده MD و زنجیرهای پلی‌استیرن بر لبه نانولایه‌ها پیوند خورده‌اند. رنگ‌نگاری گازی نشان داد، درصد تبدیل با افزایش مقدار گرافن اصلاح‌شده و وزن نیز مقدار چگالی پیوند (CD) کاهش می‌یابد. متوسط عددی وزن مولکولی و شاخص پراکندگی با استفاده از روش رنگ‌نگاری ژل تراوایی بررسی شد. با افزایش مقدار گرافن اصلاح‌شده، وزن مولکولی زنجیرهای اتصال‌یافته کاهش و شاخص چندتوزیعی (PDI) آن‌ها افزایش یافت. با افزایش چگالی پیوند، وزن مولکولی کاهش یافته و PDI تغییر چندانی نمی‌کند. آزمون گرماوزن‌سنجی نشان داد، مقدار باقی‌مانده در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  برای LFG و HFG به ترتیب برابر با ۴۵/۱ و ۴۶/۸٪ بود. با افزایش چگالی پیوندی، مقدار تخریب مربوط به پلی‌استیرن افزایش و با افزایش مقدار گرافن کاهش یافت. نتایج پراش پرتو X برای بررسی فاصله بین صفحه‌های گرافن در اثر اصلاح به‌کار گرفته شد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی پویشی و عبوری نشان داد، وضوح صفحه‌های گرافن با اکسایش و پوشش با زنجیر پلی‌استیرن از بین رفته است.

## واژه‌های کلیدی

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

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

[r.mamaghani@sut.ac.ir](mailto:r.mamaghani@sut.ac.ir)

## مقدمه

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

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

پیشرفت‌های اخیر در روش‌های پلیمر شدن کنترل‌شده امکان کنترل دقیق ساختار پلیمر متصل‌شونده به سطح مواد و چگالی اتصالات سطح را فراهم می‌کند. روش‌های پیوندزنی پلیمرها ابزار متنوع و پرکاربردی برای اصلاح کووالانسی مواد فراهم می‌کنند. این روش‌ها

به سه روش عمده پیوند به، پیوند از و پیوند از میان دسته‌بندی می‌شوند [۹]. در روش پیوند به، پلیمر دارای گروه عاملی مناسب، با سطح مواد واکنش می‌دهد تا زنجیرهای متصل‌شده به روش شیمیایی حاصل شوند. با وجود این، در روش مزبور به دلیل ممانعت فضایی ایجاد شده از راه زنجیرهای متصل‌شده قبلی، نفوذ زنجیرهای پلیمر بعدی روی سطح رفته رفته مشکل‌تر و این موضوع به چگالی اتصالات سطحی کمتر منجر می‌شود. در روش پیوند از، آغازگرها از ابتدا به سطح متصل شده و پلیمر شدن از سطح شروع می‌شود. چون نفوذ مونومرها به وسیله زنجیرهای پلیمر موجود روی سطح متوقف نمی‌شود، احتمال دست‌یافتن به چگالی اتصالات زیاد با این روش بیشتر است. در روش پیوند از میان، از سطحی استفاده می‌شود که با اصلاح‌کننده دارای پیوند دوگانه است.

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

مطابق با مراجع، تهیه نانوکامپوزیت پلیمری به روش پیوند از میان بسیار کم گزارش شده است. روغنی ممقانی و همکاران [۱۶] خاک‌رس اصلاح‌شده با اصلاح‌کننده دارای پیوند دوگانه را برای بررسی اثر محدودکنندگی صفحه‌های خاک‌رس بر واکنش ATRP استیرن به کار بردند. در این کار زنجیرهای پلیمری آزاد و اتصال‌یافته به صفحه‌های خاک‌رس به‌عنوان ابزاری برای بررسی اثر محدودکنندگی نانولایه‌ها بر پلیمر شدن به کار گرفته شدند. Nakata و همکاران [۱۷] نانوذرات سیلیکا را با ۳- متاکریلوکسی پروپیل دی‌متیل کلو سیلان در THF گرما دادند و نانوذرات سیلیکای عامل‌دارشده با متاکریلات (SiO<sub>2</sub>-MMA) به‌دست آوردند. آن‌ها با افزودن تعلیق نانوذرات

باشد. در این حالت، افزون بر تهیه زنجیرهای پلی استیرن اتصال یافته به لبه نانولایه‌ها، مقدار متفاوت پیوند پلی استیرن و تفاوت سینتیکی زنجیرهای حاصل با زنجیرهای آزاد تشکیل شده می‌تواند بررسی شود. نام گذاری نمونه‌های گرافنی، پلیمری و نانوکامپوزیتی در **جدول ۱** آمده است.

### تجربی

#### مواد

استیرن (Aldrich، ۹۹٪) از ستون پر شده با آلومین خشتی عبور داده شده و پس از خشک کردن با کلسیم هیدرید در فشار کاهش یافته تقطیر شد (۶۵°C در ۳۵ mmHg). آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN، Acros) برای حذف ناخالصی‌ها و افزایش خلوص در متانول حل شد و برای تشکیل مجدد بلورها در دمای ۰°C قرار گرفت. عامل RAFT با نام ۲-(دودسیل تیوکربنوتیویل تیو)-۲-متیل پروپیونیک اسید (DDMAT، Aldrich، ۹۸٪) بدون خالص‌سازی استفاده شد. گرافیت (Merck) با چگالی ۲/۲ g/cm<sup>3</sup> به‌عنوان ماده اولیه برای تهیه گرافن و گرافن اکسید استفاده شد. پتاسیم پرمنگنات (KMnO<sub>4</sub>، Sigma) (-) Aldrich، ۹۹٪، سدیم نیترات (NaNO<sub>3</sub>، Sigma-Aldrich، ۹۹٪) و سولفوریک اسید (Merck، H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>، ۹۸٪) به‌عنوان اکسندهای قوی برای اکسایش گرافیت استفاده شدند. ۳-(کلرودی‌متیل سیلیل) پروپیل متاکریلات (Aldrich، MCS، ۸۵٪) به‌عنوان عامل اصلاح سطحی گرافن از روی گروه‌های کربوکسیل به‌کار گرفته شد. N,N-دی‌سیکلو‌هگزیل کربودی‌ایمید (DCC، Aldrich، ۹۹٪) و ۴-دی‌متیل‌آمینوپیریدین (DCC، Aldrich، ۹۹٪)، بوتیلن گلیکول (BG)، آنیسول، دی‌متیل‌فرامید (DMF)، تتراهیدروفوران (THF)، کلروفرم، اتانول و متانول نیز بدون عملیات جانبی خاصی استفاده شدند.

#### دستگاه‌ها

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

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

مرور منابع نشان می‌دهد، استفاده از واکنش پیوندزنی از میان صفحه‌های گرافن از لبه نانولایه‌ها با پلی‌استیرن با روش پلیمرشدن RAFT تاکنون گزارش جامعی ارائه نشده است. در این کار، هدف استفاده از پلیمرشدن RAFT در تهیه نانولایه‌های گرافنی اصلاح‌شده با زنجیرهای پلی‌استیرن با چگالی‌های متفاوت پیوندی از لبه نانولایه‌ها و بررسی اثر چگالی‌های متفاوت پیوندی بر سینتیک واکنش پلیمرشدن RAFT در محیط محدود لبه گرافن و خواص گرمایی محصول است. برای این کار تهیه اصلاح‌کننده گرافن اکسید (GO) و اصلاح آن با مقدار متفاوت اصلاح‌کننده گرافن اکسید کربوکسیلی لازم است. اگر عامل اصلاح روی نانولایه‌ها گرافن دارای پیوند دوگانه باشد، می‌تواند به‌عنوان گروه لازم واکنش پیوند از میان

جدول ۱- نام گذاری نمونه‌ها.

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

## روش‌ها

## تهیه اکسید گرافن (GO)

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

## تهیه اصلاح کننده دارای پیوند دوگانه

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

## تهیه گرافن اصلاح شده با پیوند دوگانه با چگالی پیوندی متفاوت (LFG و HFG)

واکنش ترکیب ماده اصلاح کننده دارای پیوند دوگانه با گروه‌های کربوکسیل GO با توجه به مراجع به ترتیب زیر انجام شد [۲۱]:  
۰/۵ g از GO در ۱۵۰ mL DMF به مدت ۱ h همزده شد. سپس،

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

## تهیه پلی استیرین (PS) و نانوکامپوزیت‌های آن (NLx و NHx) با روش

## پلیمر شدن RAFT

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

## جدایش زنجیرهای آزاد و پیوند یافته پلی استیرین (APSLx و APSHx)

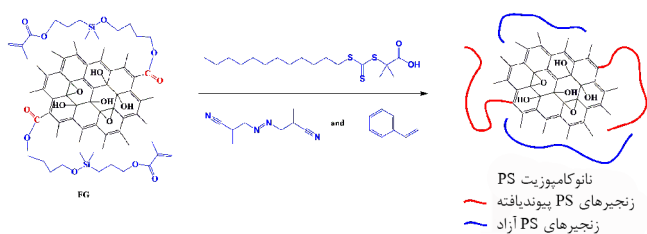
## از گرافن

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

## نتایج و بحث

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

**شکل ۱** طیف FTIR مربوط به نمونه‌های G، GO، HFG، NL3 و NH<sub>3</sub> را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج، پس از اکسایش گرافن، پیک‌های جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (O-H) در عدد موجی  $3402 \text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی گروه کربوکسیل (C=O) در عدد موجی  $1733 \text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش مربوط به گروه اپوکسی (C-O-C) در اعداد موجی  $845$  و  $1059 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود [۲۳]. درباره HFG، پیک در محدوده عدد موجی  $2817-2974 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی گروه‌های C-H نسبت داده شد [۱۷، ۲۴]. پیک موجود در عدد موجی  $1437 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی گروه‌های C-H متیلنی MD است [۱۷، ۲۴]. دو پیک در محدوده اعداد موجی  $1185$  و  $1305 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به نوسان ساختاری گروه C-C-O- در گروه متاکریلوکسی است [۲۵]. ارتعاش کششی گروه Si-O در عدد موجی  $1091 \text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است. افزایش سطح زیر پیک ارتعاش کششی پیوند دوگانه کربن در  $1569 \text{ cm}^{-1}$  و گروه کربوکسیل در  $1626 \text{ cm}^{-1}$  دلیلی بر اتصال گروه MD روی سطح صفحه‌های گرافنی است [۱۷، ۲۶]. در نمونه‌های PS و نانوکامپوزیت‌ها، پیک‌های موجود در اعداد موجی  $1582$  و  $2898 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی



طرح ۱- تهیه گرافن با اتصال زنجیر پلی‌استیرین و زنجیرهای آزاد پلی‌استیرین به روش پلیمرشدن RAFT.

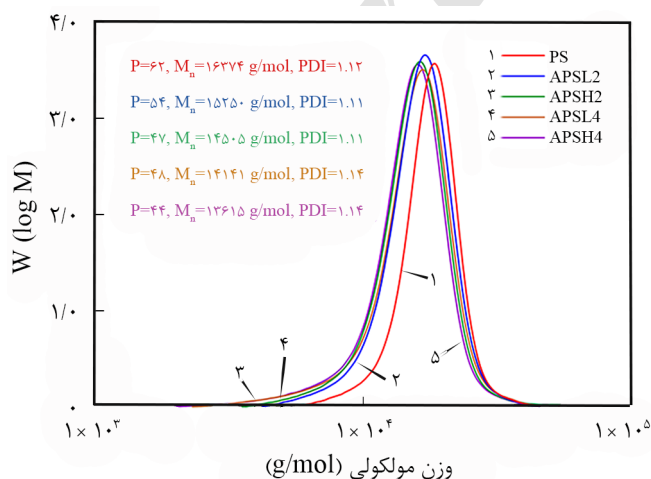
صافی با قطر منفذ کمتر از  $0.2 \mu\text{m}$  جدایش کامل زنجیرهای پلیمری رها فراهم شد. زنجیرهای پلیمری پیوندیافته به سطح نانولایه‌ها با شست‌وشوی کاغذ صافی در حلال DMF پراکنده شدند. با تبخیر حلال، نانوکامپوزیتی حاصل شد که زنجیرهای پلیمری پیوندی را داراست. برای جدایش زنجیرهای اتصال‌یافته، نمونه‌های گرافنی پیوندیافته با پلی‌استیرین در ۱۰۰ mL THF پراکنده و ۳ h همزده شدند. ۳۰ mL محلول ۱ مولار KOH در اتانول به مخلوط افزوده و در دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت ۷۲ h بازروانی شد تا پیوند استری میان زنجیرهای پلیمری با سطح گرافن آبکافت شود. زنجیرهای جداشده با استفاده از روش مرکزگریزی با سرعت  $10000 \text{ rpm}$  به مدت ۳۰ min و صاف کردن با صافی PTFE جدا شدند. محلول به دست آمده برای رسوب‌دهی پلیمر موجود قطره‌قطره به ۵۰۰ mL متانول اضافه شد. در نهایت، پلیمر حاصل به مدت ۲۴ h در دمای  $65^\circ\text{C}$  درون گرم‌خانه خلأ خشک شد [۲۲].

## شناسایی

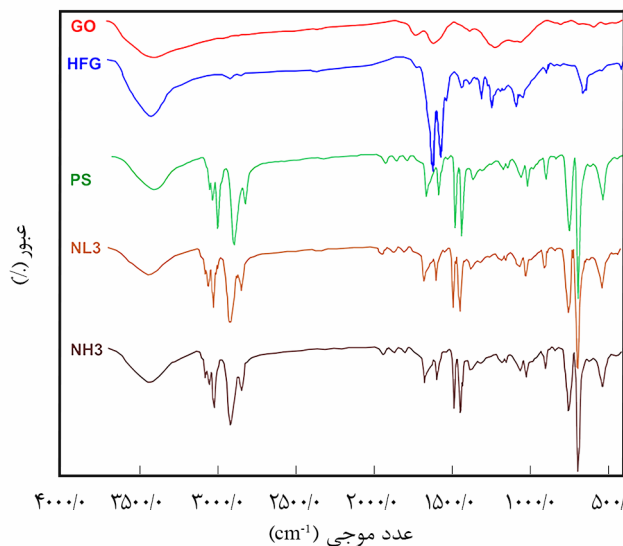
طیف FTIR در محدوده طول موج  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  به دست آمد. به‌طور متوسط برای هر نمونه ۲۴ مرتبه پوشش انجام شد. برای این آزمون، پودر نمونه‌ها در قرص KBr زیر فشار  $0.1 \text{ bar}$  پخش شدند. مقدار درصد تبدیل با روش رنگ‌نگاری گازی تعیین شد. بدین ترتیب که نمونه‌هایی در زمان‌های متفاوت از محتویات راکتور گرفته شد و با روش رنگ‌نگاری گازی مقدار استیرین واکنش نداده (مونومر موجود در محیط) اندازه‌گیری شده و از حلال آنیسول نیز به‌عنوان شاخص استفاده شد. متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی و توزیع آن با روش رنگ‌نگاری ژل‌تراوایی تعیین شد. ماده مرجع پلی‌استیرین استاندارد و حلال مدنظر THF با سرعت  $1 \text{ mL/min}$  در دمای  $30^\circ\text{C}$  بود. الگوهای پراش پرتو X (XRD) در محدوده زاویه  $2\theta$  برابر  $35-5^\circ$  با استفاده از پرتو با طول موج  $1.54056 \text{ nm}$  در دمای محیط به دست آمدند. از سرعت پوشش معادل  $0.2 \text{ s}^\circ$  و ولتاژ و جریان به ترتیب برابر با  $35 \text{ kV}$  و  $20 \text{ mA}$  استفاده شد. برای مشاهده سطح نمونه‌های گرافن از میکروسکوپ الکترونی پوششی با ولتاژ  $17 \text{ kV}$  استفاده شد. برای پوشش سطح نمونه‌ها با طلا از روش رسوب‌دهی فیزیکی بخار (physical vapor deposition) با دستگاه لایه‌نشانی طلا استفاده شد. برای بررسی عینی و کیفی پوشش نانولایه‌ها در بستر پلیمری از روش TEM استفاده شد. بدین منظور، میکروسکوپ الکترونی عبوری با ولتاژ  $80 \text{ kV}$  به کار گرفته شد. آماده‌سازی نمونه برای آزمون مزبور با رسوب لایه نازکی از نمونه با پراکنش تعلیق نمونه در اتانول روی گرید انجام گرفت.

در واکنش‌های زنده، موجب افزایش PDI می‌شود. افزون بر این، زنجیرهای اتصال یافته به دلیل نزدیکی سرهای درگیر زنجیر، امکان اختتام بیشتری را دارند که این نیز باعث افزایش مقادیر PDI می‌شود [۱۶، ۲۸]. با توجه به نتایج، با ازدیاد چگالی پیوندی، وزن مولکولی کاهش و PDI تغییر چندانی نمی‌کند. کاهش وزن مولکولی به دلیل افزایش مقدار پیوند دوگانه درگیر روی نانولایه‌هاست. در این صورت مونومرهای نفوذ کرده بین تعداد بیشتری زنجیر تقسیم می‌شوند و بنابراین وزن مولکولی زنجیرهای پیوندی کاهش می‌یابد. کاهش تحرک زنجیرهای پیوندی دلیل دیگری بر کاهش وزن مولکولی است. انتظار می‌رفت، به دلیل افزایش احتمال برخورد سرهای رشدکننده زنجیر با افزایش تعداد آن‌ها PDI افزایش یابد که نتایج حاکی از این مطلب نیست. وجود زنجیرهای با وزن مولکولی کم در زنجیرهای اتصال یافته که با افزودن مقدار گرافن‌های اصلاح شده بر تعداد آن‌ها افزوده می‌شود، نشان از اختتام سریع اولیه یا غیرفعال شدن تعدادی از زنجیرها در اثر ممانعت فضایی نانولایه‌های گرافن اصلاح شده و بنابراین عدم امکان رشد کامل آن‌ها دارد. افزون بر این، نتایج حاصل از GC نشان می‌دهد، درصد تبدیل با افزایش مقدار گرافن اصلاح شده و نیز مقدار چگالی پیوندی گروه MD کاهش می‌یابد. دلیل این موضوع کاهش فعالیت رادیکال‌های آزاد رشدکننده با برخورد و گیرکردن در سطح نانولایه‌هاست. هرچه مقدار پیوند دوگانه درگیرکننده رادیکال‌ها بیشتر باشد این اثر بیشتر می‌شود.

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



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



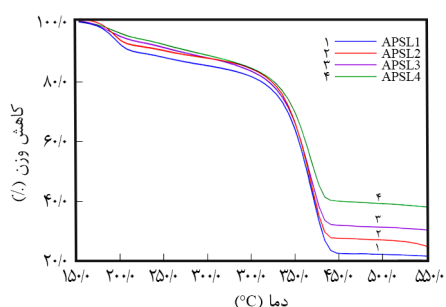
شکل ۱- طیف FTIR مربوط به GO، HFG و نانوکامپوزیت‌ها با ۳٪ وزنی گرافن اصلاح شده.

پیوندهای دوگانه کربنی و ارتعاش‌های کششی گروه C-H موجود در گروه‌های متیلنی است. ارتعاش‌های خمشی نامتقارن پیوند C-H مربوط به گروه‌های متیلنی در عدد موجی  $1431 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شد. ارتعاش‌های کششی گروه C=S باعث ظهور پیک در محدوده  $1017 \text{ cm}^{-1}$  شده است. وجود پیک‌های مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای Si-O و C=O در طیف مربوط به نمونه‌های نانوکامپوزیتی NH3 و NL3 حاکی از زنجیرهای پلی استیرنی در کنار صفحه‌های گرافنی است. مجموعه پیک‌ها در  $3062$ ،  $3018$ ،  $2911$ ،  $744$  و  $688 \text{ cm}^{-1}$  ناشی از وجود زنجیرهای پلی استیرن است [۲۷]. یادآور می‌شود، با وجود نانولایه‌های گرافن در نانوکامپوزیت‌ها جابه‌جایی جزئی در مکان پیک‌های مشخصه مشاهده می‌شود.

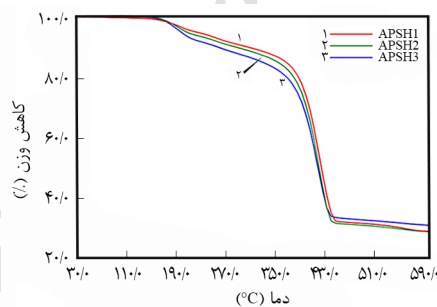
شکل ۲ نمودار توزیع وزن مولکولی زنجیرهای پلی استیرن (PS) و پلی استیرن اتصال یافته را با افزایش مقدار نانولایه‌ها با چگالی زیاد و کم پیوند دوگانه ( $\text{APSH}_2$ ،  $\text{APSH}_4$ ،  $\text{APSL}_2$  و  $\text{APSL}_4$ ) نشان می‌دهد. با توجه به نتایج، با افزایش مقدار گرافن، وزن مولکولی زنجیرهای اتصال یافته کاهش یافته است. دلیل این موضوع، درگیری مقدار بیشتری از آغازگر به صورت زنجیر کم‌فعال است. بنابراین، زنجیرهای فعال رشد می‌کنند و در نهایت، مقدار زیاد زنجیر کم‌فعال به دلیل کاهش غلظت موضعی مونومر، وزن مولکولی کم می‌شود [۱۶، ۲۸]. این در حالی است که افزایش PDI، با افزایش مقدار گرافن مشاهده می‌شود [۲۹]. زیرا گرافن‌های اصلاح شده به عنوان ناخالصی دارای عامل‌های اکسیژن‌دار زیاد باعث کاهش کارایی عامل RAFT و افزایش PDI می‌شوند. درضمن، کاهش وزن مولکولی

است. نمونه با چگالی زیاد پیوندی MD به علت مقدار پوشش گروه‌های اکسیژن‌دار زیاد، مقدار کاهش کمتری در دماهای بیشتر دارد [۳۳]. مقاومت دمایی و مقدار باقی‌مانده پس از سوختن نمونه‌های نانوکامپوزیتی با استفاده از روش TGA بررسی شد. شکل‌های ۳-ب و ۳-ج دمانگاشت TGA پلی‌استیرن‌های اتصال‌یافته به نانولایه‌ها با چگالی پیوندی متفاوت و شکل ۳-د و ۳-ه دمانگاشت TGA نانوکامپوزیت‌های پلی‌استیرن را نشان می‌دهد. براساس داده‌های حاصل، نمونه‌های نانوکامپوزیت مقاومت گرمایی بیشتری نسبت به نمونه پلی‌استیرن خالص دارند. دلیل چنین موضوعی اثر سد گرمایی نانولایه‌هاست. با افزایش مقدار نانولایه‌ها، مقاومت گرمایی (دمایی که در آن تخریب انجام می‌شود) افزایش یافته است. داده‌های به‌دست آمده از TGA برای نانوکامپوزیت‌ها و نانولایه‌ها با زنجیر پلی‌استیرن اتصال‌یافته در **جدول ۲** آمده است. نتایج ارائه شده عبارت از نقطه پیک DTG و مقدار باقی‌مانده پس از سوختن است. مشاهده می‌شود، مقدار باقی‌مانده پس از سوختن نانوکامپوزیت‌ها از مقدار اولیه گرافن‌ها بیشتر است و با افزایش مقدار گرافن افزایش می‌یابد. نمودار تخریب نانولایه‌ها با زنجیر پلی‌استیرن اتصال‌یافته شامل دو مرحله جداگانه است. مرحله اول مربوط به تخریب گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار

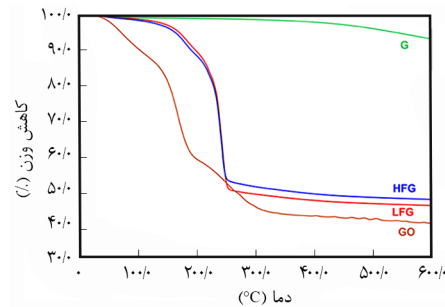
است. مقدار کاهش وزن GO در کمتر از  $100^{\circ}\text{C}$  مربوط به جذب آب است [۳۰]. همچنان که از نتایج برمی‌آید، با جایگزینی گروه‌های غیرقطبی دارای پیوند دوگانه به‌جای گروه‌های قطبی اکسیژن‌دار در نمونه‌های LFG و HFG مقدار این افت کاهش می‌یابد. نمودار HFG به علت چگالی زیاد پیوندی، مقدار جذب آب و بنابراین مقدار افت کمتری را در این ناحیه نشان می‌دهد. دمانگاشت GO بیشترین کاهش وزن را در محدوده دمایی  $150-220^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد که مربوط به آزاد شدن  $\text{CO}$ ،  $\text{CO}_2$  و آب ناشی از تخریب مقدار زیاد گروه عاملی است. کاهش وزن کم در محدوده دمایی  $230-600^{\circ}\text{C}$  نیز مربوط به تخریب گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار با پایداری گرمایی زیاد است [۳۱]. مقدار باقی‌مانده پس از سوختن GO در نهایت به ۴۰٪ در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  می‌رسد. این در حالی است که پس از عامل‌دار کردن GO با اصلاح‌کننده دارای پیوند دوگانه روند متفاوتی از تخریب مشاهده می‌شود. دلیل چنین موضوعی از بین رفتن مقدار زیادی از گروه‌های عاملی کربوکسیل GO پس از واکنش با گونه شیمیایی دارای پیوند دوگانه است [۳۲]. مقدار باقی‌مانده برابر با ۴۵/۱ و ۴۶/۸٪ به ترتیب برای LFG و HFG در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  در اثر تخریب گروه‌های اکسیژن‌دار و نیز اصلاح‌کننده دارای پیوند دوگانه



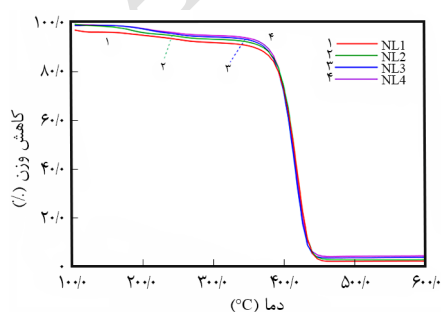
(ج)



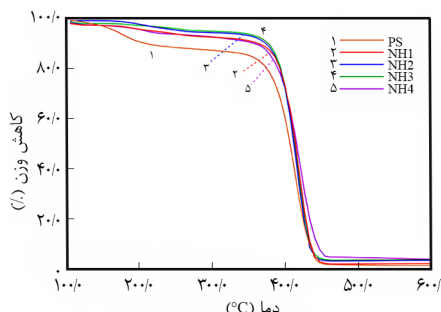
(ب)



(الف)



(ه)



(د)

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



این حالت، زنجیرهای پلی استیرینی به‌عنوان محافظ در برابر تخریب گرمایی گروه‌های اکسیژن‌دار عمل می‌کنند. همچنین، در چگالی‌های پیوندی زیاد مقدار دمای پیک DTG نانوکامپوزیت‌ها بیشتر است. نسبت وزنی اصلاح‌کننده MD اتصال‌یافته به نانولایه‌ها با استفاده از نمودارهای TGA قابل دست‌یابی است. مقدار این پارامتر با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد [۳۶-۳۴] (جدول ۲):

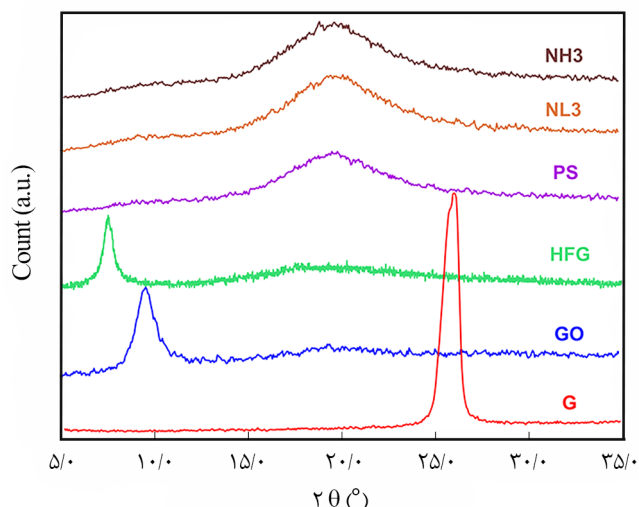
$$G_{r,MD}(\text{weight ratio of MD}) = \frac{w\%_{MD}}{100 - w\%_{MD}} \quad (1)$$

در این معادله،  $w\%_{MD}$  مقدار کاهش وزن MD را نشان می‌دهد.  $G_{r,MD}$  برای LFG و HFG به ترتیب برابر با  $5/37 \times 10^{-2}$  و  $7/29 \times 10^{-2}$  است. با توجه به داده‌های جدول، با افزایش چگالی پیوندی، مقدار تخریب در مرحله دوم افزایش و با ازدیاد مقدار گرافن اصلاح‌شده کاهش می‌یابد که به ترتیب به دلیل افزایش مقدار زنجیر پلی استیرین اتصال‌یافته و کاهش وزن مولکولی آن‌هاست [۳۷].

است. در حالی که مرحله دوم ناشی از تخریب زنجیرهای پلی استیرین چسبیده است. از روی مقدار تخریب در این مرحله، می‌توان به مقدار چگالی‌های پیوند پی‌برد. گرافن‌های با مقدار پیوند زیاد، به علت داشتن مقدار بیشتری زنجیر پلی استیرین، مقدار باقی‌مانده پس از سوختن بیشتری نشان می‌دهند. مقدار تخریب در مرحله دوم با افزایش مقدار گرافن اصلاح‌شده کاهش می‌یابد که ناشی از کاهش وزن مولکولی زنجیرهای پلی استیرینی است. کاهش وزن مولکولی زنجیرهای پلی استیرینی با افزایش مقدار گرافن اصلاح‌شده به اثر محدودشوندگی زنجیرهای در حال رشد مربوط است که با پیوند دوگانه اصلاح‌کننده درگیر شده‌اند. مقدار باقی‌مانده پس از سوختن نانوکامپوزیت‌های پلی استیرین در مقایسه با نانولایه‌ها با زنجیر پلی استیرین اتصال‌یافته بسیار کمتر است که به سبب نسبت کم گرافن اصلاح‌شده موجود در بستر پلیمری است. دمای پیک DTG در گرافن‌های با مقدار چگالی پیوند زیاد، بیشتر است که به دلیل خواص ممانعت گرمایی زنجیرهای پلی استیرینی و کاهش بیشتر گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار است. در

جدول ۲- نتایج TGA برای نانوکامپوزیت‌ها و نانولایه‌های گرافن اصلاح شده.

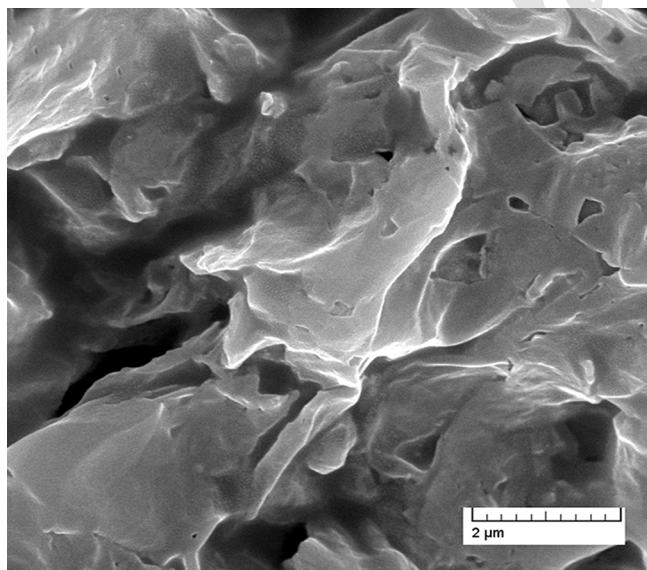
نمونه	نقطه پیک DTG	مقدار باقی‌مانده پس از سوختن %	مقدار اصلاح‌کننده / پلیمر اتصال یافته
GO	۲۵۸/۱ و ۱۶۵/۲	۴۰/۰	-
LFG	۲۴۲/۸	۴۵/۱	۵:۱
HFG	۲۴۳/۸	۴۶/۸	۶:۸
PS	۴۱۲/۴	۱/۲	-
NL1	۴۲۱/۲	۲/۱	-
APSL1	۴۱۸/۲	۲۱/۴	۶۳:۲
NH1	۴۲۰/۴	۲/۱	-
APSH1	۴۲۳/۲	۲۹/۱	۶۱:۰
NL2	۴۱۹/۶	۲/۵	---
APSL2	۴۱۸/۸	۲۴/۵	۶۲:۵
NH2	۴۱۵/۱	۳/۷	-
APSH2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



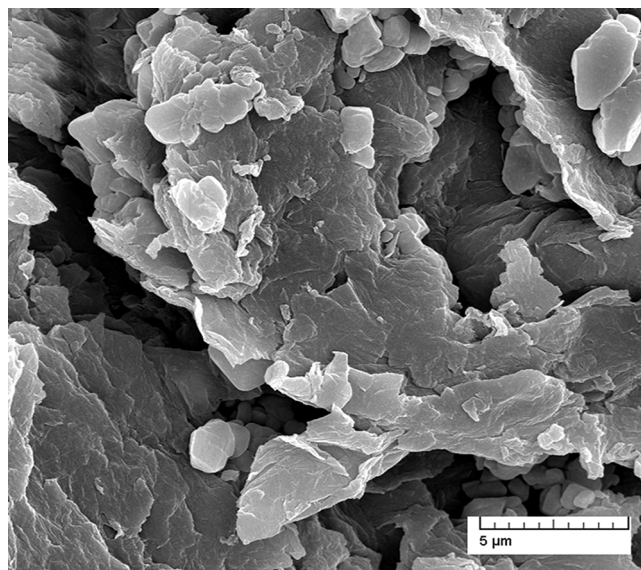
شکل ۴- الگوی XRD گرافن (G)، گرافن اکسید، (GO)، پلی استیرن (PS)، HFG و نانوکامپوزیت‌های با ۳٪ وزنی از گرافن اصلاح شده.

ایجاد کند.

**شکل ۵** تصاویر SEM مربوط به گرافن اکسید و APSH3 را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر، اکسایش گرافیت با اسیدهای قوی باعث به هم پیچیدن این صفحه‌ها شده است. بنابراین، نانولایه‌های گرافن اکسید به شکل صفحه‌های روی هم قرار گرفته (به علت گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار) و دارای چین و چروک مشاهده می‌شوند. افزون بر این، برای APSH3، پوشش پلیمری نیز به مقدار زیاد باعث شده است تا صفحه‌ها حالت مات‌تری داشته باشند.



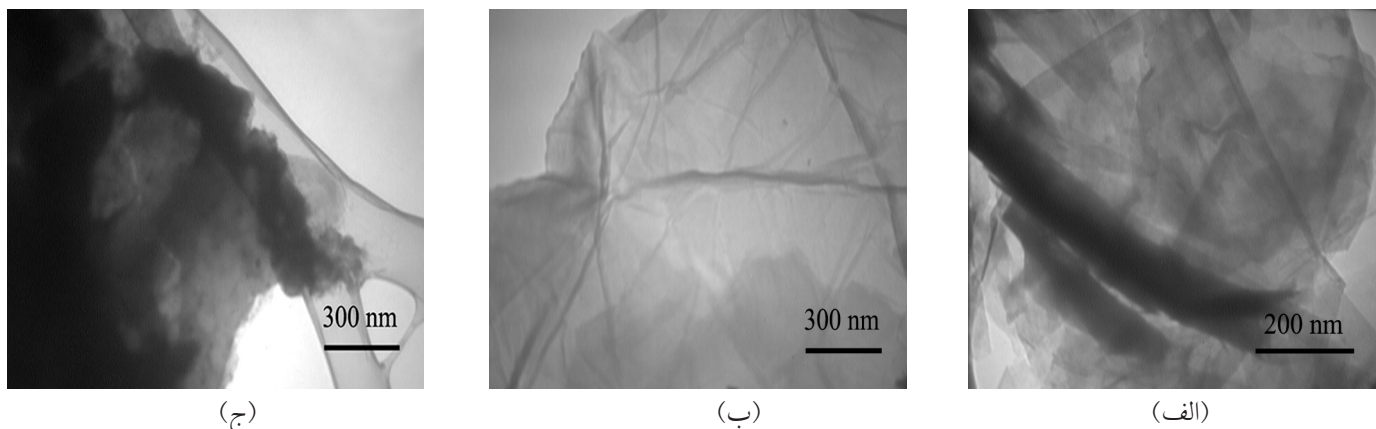
(ب)



(الف)

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

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



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

واکنش پیوند از میان و اتصال پلیمر است. آزمون GC نشان داد، درصد تبدیل با افزایش مقدار گرافن اصلاح شده و نیز مقدار چگالی پیوندی گروه MD کاهش یافت. مطابق با نتایج آزمون GPC، با افزایش مقدار گرافن، وزن مولکولی زنجیرهای اتصال یافته کاهش و PDI آن‌ها افزایش یافته است. با افزایش چگالی پیوندی، وزن مولکولی کاهش و PDI تغییر آنچنانی نشان نداد. مقدار باقی مانده برابر با ۴۵/۱ و ۴۶/۸٪ به ترتیب برای LFG و HFG در دمای ۶۰۰°C در اثر تخریب گروه‌های اکسیژن دار و نیز اصلاح کننده دارای پیوند دوگانه است. نسبت وزنی اصلاح کننده CD اتصال یافته برای LFG و HFG به ترتیب برابر با  $۵/۳۷ \times ۱۰^{-۲}$  و  $۷/۲۹ \times ۱۰^{-۲}$  است. با افزایش چگالی پیوندی، مقدار تخریب در مرحله دوم افزایش و با ازدیاد مقدار گرافن کاهش یافت. نمونه‌های نانوکامپوزیت مقاومت دمایی بیشتری نسبت به نمونه پلی استیرن خالص نشان دادند و با افزایش مقدار نانولایه‌های گرافنی مقاومت گرمایی افزایش یافت. تمام نانوکامپوزیت‌ها پیک XRD پهنی را با ارتفاع کم نشان می‌دهند که نشان از حالت کاملاً بی شکل نانوکامپوزیت‌ها در اثر پراکنش کامل نانولایه‌ها دارد. تصاویر SEM و TEM نشان داد، نانولایه‌های GO به شکل لایه‌ها روی هم قرار گرفته و دارای چین و چروک هستند که با پوشش نانولایه‌ها با زنجیر پلی استیرن وضوح آن‌ها از بین رفته و کدر شده‌اند.

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

## نتیجه گیری

نانولایه‌های گرافن اصلاح شده با زنجیرهای پلی استیرن از لبه به روش پلیمر شدن RAFT تهیه شد. نتیجه این عامل دار کردن وجود پیوند دوگانه روی نانولایه‌های گرافن است که به عنوان محل انجام

## مراجع

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

- Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93-146, 2007.
4. Roghani-Mamaqani H., Haddadi-Asl V., Khezri K., Salami-Kalajahi M., Najafi M., Sobani M., Mirshafiei and Langari S.A., Confinement Effect of Graphene Nanoplatelets on Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene: Grafting Through Hydroxyl Groups, *Iran. Polym. J.*, **24**, 51-62, 2015.
  5. Khezri K., Haddadi-Asl V., and Roghani-Mamaqani H., Synthesis of Polystyrene/MCM-41 Nanocomposites via in situ Atom Transfer Radical Polymerization: Application of AGET and ARGET Initiation Techniques, *J. Polym. Sci. Technol.*, **28**, 3, 243-255, 2015.
  6. Benoit D., Chaplinski V., Braslau R., and Hawker J., Development of a Universal Alkoxyamine for "Living" Free Radical Polymerizations, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3904-3920, 1999.
  7. Qu Y., Su Y., Sun J., and Wang K., Preparation of Poly(styrene-block-acrylamide)/Organic Montmorillonite Nanocomposites via Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 387-391, 2008.
  8. Chiefar J., Chong K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T., Mayadunne A., Meijs F., Moad L., Moad G., Rizzardo E., and Thang H., Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process, *Macromolecules*, **31**, 5559-5562, 1998.
  9. Roghani-Mamaqani H., Haddadi-Asl V., and Salami-Kalajahi M., In Situ Controlled Radical Polymerization: A Review on Synthesis of Well-defined Nanocomposites, *Polym. Rev.*, **52**, 142-188, 2012.
  10. Hojjati B. and Charpentier P.A., Synthesis and Kinetics of Graft Polymerization of Methyl Methacrylate from the RAFT Coordinated Surface of Nano-TiO<sub>2</sub>, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 3926-3937, 2008.
  11. Khezri K., Najafi M., and Roghani-Mamaqani H., Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization of Styrene from the Edge of Graphene Oxide Nanolayers, *J. Polym. Res.*, **24**, 34, 2017.
  12. Jafarzadeh S., Haddadi-Asl V., and Roghani-Mamaqani H., Nanofibers of Poly(hydroxyethyl methacrylate)-Grafted Halloysite Nanotubes and Polycaprolactone by Combination of RAFT Polymerization and Electrospinning, *J. Polym. Res.*, **22**, 123-, 2015.
  13. Tsujii Y., Ejaz M., Sato K., Goto A., and Fukuda T., Mechanism and Kinetics of RAFT-Mediated Graft Polymerization of Styrene on a Solid Surface. 1. Experimental Evidence of Surface Radical Migration, *Macromolecules*, **34**, 8872-8878, 2001.
  14. Perrier S., Takolpuckdee P., and Mars C.A., Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization Mediated by a Solid Supported Chain Transfer Agent, *Macromolecules*, **38**, 6770-6774, 2005.
  15. Zhao Y.L. and Perrier S., Synthesis of Well-Defined Homopolymer and Diblock Copolymer Grafted onto Silica Particles by Z-Supported RAFT Polymerization, *Macromolecules*, **39**, 8603-8608, 2006.
  16. Roghani-Mamaqani H., Haddadi-Asl V., Najafi M., and Salami-Kalajahi M., Preparation of Tailor-Made Polystyrene Nanocomposite with Mixed Clay-Anchored and Free Chains via Atom Transfer Radical Polymerization, *AIChE J.*, **57**, 1873-1881, 2011.
  17. Chinthamanipeta P.S., Kobukata S., Nakata H., and Shipp D.A., Synthesis of Poly(methyl methacrylate)-Silica Nanocomposites Using Methacrylate-functionalized Silica Nanoparticles and RAFT Polymerization, *Polymer*, **49**, 5636-5642, 2008.
  18. Yang Zh., Pu H., and Yin J., Covalent Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by Polyvinylimidazole, *Mater. Lett.*, **59**, 2838-2841, 2005.
  19. Hummers W.S. and Offeman R.E., Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339, 1958.
  20. Roghani-Mamaqani H., Haddadi-Asl V., Khezri K., and Salami-Kalajahi M., Edge-Functionalized Graphene Nanoplatelets with Polystyrene by Atom Transfer Radical Polymerization: Grafting Through Carboxyl Groups, *Polym. Int.*, **63**, 1912-1923, 2014.
  21. Wang Y., Chen J., Xiang J., Li H., Shen Y., Gao X., and Liang Y., Synthesis and Characterization of End-Functional Polymers on Silica Nanoparticles via a Combination of Atom Transfer Radical Polymerization and Click Chemistry, *React. Func. Polym.*, **69**, 393-482, 2009.
  22. Roghani-Mamaqani H. and Khezri Kh., A Grafting from Approach to Graft Polystyrene Chains to the Surface of Graphene Nanolayers by RAFT Polymerization: Various Graft Densities from Hydroxyl Groups, *Appl. Surf. Sci.*, **360**, 373-382, 2016.
  23. Yang H., Li F., Shan C., Han D., Zhang Q., Niu L., and Ivask A., Covalent Functionalization of Chemically Converted Graphene Sheets via Silane and Its Reinforcement, *J. Mater. Chem.*, **19**, 4632-4638, 2009.
  24. Zhao Y. and Perrier S., Reversible Addition-fragmentation

- Chain Transfer Graft Polymerization Mediated by Fumed Silica Supported Chain Transfer Agents, *Macromolecules*, **40**, 9116-9124, 2007.
25. Ghannam L., Parvole J., and Laruelle G., Surface-initiated Nitroxide-mediated Polymerization: A Tool for Hybrid Inorganic/Organic Nanocomposites 'In Situ' Synthesis, *Polym. Int.*, **55**, 1199-1207, 2006.
  26. Yang Zh., Pu H., and Yin J., Covalent Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by Polyvinylimidazole, *Mater. Lett.*, **59**, 2838-2841, 2005.
  27. Wu H., Zhao W., Hu H., and Chen G., One-Step In Situ Ball Milling Synthesis of Polymer-Functionalized Graphene Nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, **21**, 8626-8632, 2011.
  28. Roghani-Mamaqani H., Haddadi-Asl, V., Najafi M., and Salami-Kalajahi M., Confinement Effect of Nanoclay Platelets on the Kinetics of Polystyrene Prepared via ATRP, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 409-417, 2012.
  29. Haimanti D., Nikhil S., and Anil B., Structure and Properties of Tailor-Made Poly(ethylacrylate)/Clay Nanocomposites Prepared by In Situ Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 2398-2407, 2008.
  30. Ren L., Liu T., Guo J., Guo S., Wang X., and Wang W., A Smart pH Responsive Graphene/polyacrylamide Complex via Noncovalent Interaction, *Nanotechnology*, **21**, 335701, 2010.
  31. Jung I., Dikin D., Park S., Weiwei C., Mielke S.L., and Ruoff R.S., Effect of Water Vapor on Electrical Properties of Individual Reduced Graphene Oxide Sheets, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 20264-20268, 2008.
  32. Layek R.K., Kuila A., Dhruva P.C., and Arun K.N. Amphiphilic Poly(*N*-vinyl Pyrrolidone) Grafted Graphene by Reversible Addition and Fragmentation Polymerization and the Reinforcement of Poly(vinyl acetate) Films, *J. Mater. Chem.*, **1**, 10863-10874, 2013.
  33. Fang M., Wang K.G., Lu H.B., Yang Y.L., and Nutt S., Single-layer Graphene Nanosheets with Controlled Grafting of Polymer Chains, *J. Mater. Chem.*, **20**, 1982-1992, 2010.
  34. Najafi-Shoa S., Roghani-Mamaqani H., and Salami-Kalajahi M., Incorporation of Epoxy Resin and Graphene Nanolayers into Silica Xerogel Network: An Insight into Thermal Improvement of Resin, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **80**, 362-377, 2016.
  35. Noparvar-Qarebagh, A., Roghani-Mamaqani H., and Salami-Kalajahi M., Novolac Phenolic Resin and Graphene Aerogel Organic-Inorganic Nanohybrids: High Carbon Yields by Resin Modification and Its Incorporation into Aerogel Network, *Polym. Degrad. Stabil.*, **124**, 1-14, 2016.
  36. Noparvar-Qarebagh A., Roghani-Mamaqani H., and Salami-Kalajahi M., Organic-Inorganic Nanohybrids of Novolac Phenolic Resin and Carbon Nanotube: High Carbon Yields by Using Carbon Nanotube Aerogel and Resin Incorporation into Aerogel Network, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **224**, 58-67, 2016.
  37. Shen J., Hu Y., Shi M., Lu X., Qin C., Li C., and Ye M., Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets, *Chem. Mater.*, **21**, 3514-3520, 2009.
  38. Jeong H.M., Choi M.Y., and Ahn Y.T., Morphology and Properties of Polyacrylonitrile/Na-MMT Nanocomposites Prepared via In-Situ Polymerization with Macroazoinitiator, *Macromol. Res.*, **14**, 312-317, 2006.
  39. Morgan A.B. and Gilman J.W., Characterization of Polymer-Layered Silicate (Clay) Nanocomposites by Transmission Electron Microscopy and X-ray Diffraction: A Comparative Study, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1329-1338, 2003.
  40. Roghani-Mamaqani H., Haddadi-Asl V., Ghaderi-Ghahfarrokhi M., and Sobhkhiz Z., Reverse Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Azo-Functionalized Carbon Nanotubes: A Grafting from Approach, *Colloid Polym. Sci.*, **292**, 2971-2981, 2014.