

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

Hanieh Mardani¹ 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 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, Anchored to Graphene Oxide Surface by Grafting Through Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 256-274, 2020.

زنجیرهای پلی استیرن با چگالی‌های پیوند خوردگی متفاوت بر سطح گرافن اکسید با روش پیوند زنی از میان

هانیه مردانی، حسین روغنی ممقانی*

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

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

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و سوم، شماره ۳.

صفحه ۲۷۱-۲۵۶، ۱۳۹۹

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2020.1745

چکیده

فرضیه: گرافن اکسید (GO) اصلاح شده با عامل شیمیایی دارای پیوند دوگانه در تهیه کامپوزیت‌های پلی استیرنی با روش ترکیبی پیوند زنی از میان و پلیمر شدن انتقال زنجیر افزایشی-جدایشی بازگشت پذیر (RAFT) به کار گرفته شدند. به کارگیری دو موقعیت واکنش برای پیوند زنی در جای زنجیرهای پلی استیرن از سطح گرافن اکسید، افزایش چگالی پیوند زنی در فرایند پلیمر شدن با روش پیوند زنی از میان در دو موقعیت مختلف و بررسی پلیمر شدن RAFT استیرن با دو چگالی پیوند زنی مختلف و نیز مقدار متفاوت گرافن، هدف‌های اصلی این پژوهش بودند.

روش‌ها: پس از اصلاح GO با اتیلن‌دی‌آمین (EDA) و دستیابی به GO عامل دار شده با EDA (GOA)، واکنش جفت شدن میان GOA و ۳-(کلرودی‌متیل سیلیل) پروپیل متاکریلات (MCS) برای به دست آوردن لایه‌های GOA اصلاح شده با MCS (GOOHD) با مقدار متفاوت اصلاح کننده انجام شد. سپس، روش پیوند زنی از میان پلیمر شدن RAFT برای تهیه کامپوزیت‌های پلی استیرنی به کار گرفته شد.

یافته‌ها: نتایج طیف‌نمایی نورالکترونی پرتو X نشان داد، اصلاح لایه‌های گرافن اکسید با EDA و MCS موفقیت آمیز بوده است. همچنین، آزمون طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه نشان داد، پیوندهای مولکولی به درستی طی واکنش‌ها تشکیل شدند. تغییرات مزدوج شدگی الکترونی نیز با طیف‌نمایی رامان مطالعه شد. متوسط عددی وزن مولکولی و شاخص پراکندگی زنجیرهای پلی استیرن پیوند خورده و آزاد با روش سوانگاری ژل تراوایی محاسبه شد. با آزمون گرماوزن‌سنجی، خواص گرمایی و نسبت‌های پیوند زنی اصلاح کننده‌ها و زنجیرهای پلی استیرن بررسی شد. نسبت پیوند زنی اصلاح کننده‌ها به ترتیب ۱۲/۹ و ۷/۵٪ برای لایه‌های اصلاح شده GO با چگالی‌های پیوند زنی کم و زیاد به دست 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 پلی استیرن به سطح لایه‌ها از شفافیت و وضوح آن‌ها می‌کاهد.

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

r.mamaghani@sut.ac.ir

واژه‌های کلیدی

پلی استیرن،
گرافن اکسید،
پلیمر شدن انتقال زنجیر
افزایشی-جدایشی بازگشت پذیر،
پیوند زنی از میان،
چگالی پیوند زنی

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 اربیتال‌های 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 عامل‌دار کردن 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 عامل‌دار کردن و اصلاح لایه‌ها با مواد واکنش‌دهنده مختلف عمل می‌کنند [۳-۵].

گرافن اکسید (GO) را می‌توان با روش‌های غیرکوالانسی یا کوالانسی عامل‌دار کرد. در عامل‌دار کردن غیرکوالانسی، 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 عامل‌دار کردن هستند [۶،۷]. گروه‌های اکسیژن در سطح لایه‌های GO که قابلیت واکنش را دارند، این لایه‌ها را مستعد عامل‌دار کردن 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 عامل‌دار کردن کوالانسی به‌کار می‌روند [۹-۱۱]. پس از عامل‌دار کردن کوالانسی لایه‌های GO، زنجیره‌های پلیمری به‌طور کوالانسی با روش‌های متفاوت پیوندزدن به لایه‌های اصلاح‌شده متصل می‌شوند [۱۲-۱۴]. روش‌های پیوندزدنی شامل پیوندزدنی از (grafting from)، پیوندزدنی از میان (grafting through) و پیوندزدنی به (grafting to) هستند [۱۳،۱۵]. رشد زنجیره‌های پلیمری از سطح لایه‌های دارای آغازگر، روش پیوندزدنی از نامیده می‌شود [۱۴،۱۵].

در روش پیوندزدنی از میان، زنجیره‌های پلیمری از راه اتصال درشت‌رادیکال‌های رشدکننده به‌کمک لایه‌های اصلاح‌شده با پیوند دوگانه به سطح لایه‌ها متصل می‌شوند [۱۶-۲۱]. از واکنش‌های جفت‌شدن برای اصلاح لایه‌ها به‌کمک زنجیره‌های پلیمری با روش پیوندزدنی به استفاده می‌شود [۲۲]. روش‌های پیوندزدنی از و پیوندزدنی از میان به‌عنوان روش‌های پلیمرشدن درجا شناخته می‌شوند. از این میان، واکنش‌های جفت‌شدن مانند شیمی کلیک، استری شدن،

سیلان‌دار کردن، آمیددار کردن، آسیددار کردن و نیز جفت‌شدن رادیکالی برای پیوندخورده زنجیره‌های پلیمری پیش‌سنتزی روی لایه‌های عامل‌دارشده با روش پیوندزدنی به استفاده می‌شوند [۵]. شانه‌های پلیمری روی سطح یا لبه لایه‌ها با چگالی پیوندزدنی، طول زنجیر و ترکیب درصد شیمیایی متفاوت زنجیره‌های پلیمری با این روش‌ها تهیه می‌شوند [۲۳]. از این میان، روش، پیوندزدنی از میان نسبت به روش پیوندزدنی بر انجام‌شدنی‌تر است، اما چگالی پیوندزدنی در مقایسه با روش پیوندزدنی از کمتر است. برای کنترل طول زنجیر و بهینه‌کردن ترکیب درصد شیمیایی زنجیره‌های 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) بر اساس سازوکار اختتام برگشت‌پذیر است. اما، پلیمرشدن انتقال زنجیر افزایشی-جدایشی برگشت‌پذیر (RAFT) بر اساس 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 زنجیره‌های پلیمری روی زیرلایه‌های مختلف با پلیمرشدن RAFT، از هر سه نوع روش پیوندزدنی 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 زنجیره‌های پلیمری روی سطح زیرلایه نقشی اساسی دارد. در این زمینه، روش پیوندزدنی از را می‌توان به روش گروه R اطلاق کرد [۲۷،۲۸،۲۹]. 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 زنجیره‌های پلیمری را آسان می‌کنند. از سوی دیگر، روش پیوندزدنی 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 پیوندزدنی از میان با استفاده از پلیمرشدن RAFT به‌ندرت برای اتصال زنجیره‌های پلیمری روی سطح G و مشتقات آن به‌کار گرفته شده است [۳۱]. روش ATRP برای اتصال زنجیره‌های

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

در این کار، روش پیوندزنی از میان با استفاده از روش پلیمر شدن RAFT برای اتصال زنجیرهای پلی استیرن روی سطح GO اصلاح شده با پیوند دوگانه به‌کار گرفته شده است. پس از اینکه GO با اتیلن‌دی‌آمین (EDA) از راه واکنش حلقه‌گشا اصلاح شد، ۳- (کلرودی‌متیل سیلیل) پروپیل متاکریلات (MCS) در دو مقدار مختلف با گروه‌های عاملی آمین و هیدروکسیل به GO اصلاح شده متصل شد. سپس، پلیمر شدن RAFT با روش پیوندزنی از میان برای تهیه زنجیرهای پلی استیرن اتصال یافته به لایه‌های GO با دو چگالی پیوندزنی مختلف به‌کار گرفته شد. به‌کارگیری دو موقعیت واکنش برای پیوندزنی در جای زنجیرهای پلی استیرن از سطح لایه‌های GO یکی از اهداف اصلی این کار بود. افزون بر این، افزایش چگالی پیوندزنی در فرایند پلیمر شدن با پیوندزنی از میان دو موقعیت واکنش مختلف در نظر گرفته شده است. هدف دیگر بررسی پلیمر شدن با روش RAFT تحت تاثیر تغییر چگالی پیوندزنی و مقدار گرافن بود. اثر محدودشوندگی لایه‌های GO اصلاح شده در روش پیوندزنی از میان با پلیمر شدن RAFT مونومر استیرن، خواص گرمایی محصولات و نیز شکل‌شناسی سطح لایه‌های GO اتصال یافته با زنجیرهای پلی استیرن مطالعه شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه عامل RAFT

عامل RAFT، ۲- (دودسیل تیوکربنوتیوییل تیو) - ۲- متیل پروپیونیک اسید، CTA، براساس روش بیان شده 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 متیل‌تری‌اکتیل‌آمونیم 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 (۰/۰۵ mol، ۴/۲ g، ۵۰٪) به آرامی طی ۱۵ min اضافه شد، مخلوط به مدت ۲۵ min دیگر به سرعت 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 به مدت 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 اسیدی کردن 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 زرد رنگ (۱۱/۰ g) به‌عنوان محصول جداسازی شد.

تهیه گرافن اکسید و GOOHD

گرافن اکسید (GO) براساس روش Hummers اصلاح شده تهیه شد [۳۶،۳۷]. بدین منظور ۱/۵ g پودر گرافیت (به‌عنوان منبع اصلی) و ۰/۷۵ g از NaNO₃ به راکتور ۱۵۰ mL منتقل شد. سپس، ۹۰ mL سولفوریک اسید به آن اضافه شد و به مدت ۱۰ min همزده شد. پس از آن، ۴/۵ g پتاسیم پرمنگنات (KMnO₄) به آرامی 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 به مدت ۷ h در این دما نگه داشته شد. پس از افزودن ۴/۵ g دیگر از KMnO₄، مخلوط واکنش به مدت ۱۲ h در دمای ۳۵°C همزده شد. پس از اتمام واکنش، محتوای راکتور به ۳۰۰ mL آب یون‌زدوده افزوده

تجربی

مواد

استیرن، آزوبیس‌ایزوبوتیرونتریل (AIBN، ۹۹٪)، ۳- (کلرودی‌متیل سیلیل) پروپیل متاکریلات (MCS، ۸۵٪)، N',N-دی‌سیکلو‌هگزیل کربودی‌ایمید (DCC، ۹۹٪)، ۴-دی‌متیل آمینوپیریدین (DMAP، ۹۹٪) و متیل‌تری‌اکتیل‌آمونیم کلرید (۹۷٪) از شرکت Aldrich خریداری شدند. خالص‌سازی استیرن و AIBN با توجه به مراجع انجام شد [۳۴،۳۵]. پتاسیم پرمنگنات (KMnO₄، ۹۹٪)، سدیم نیترات

زیاد (H) و کم (L) روی سطح گرافن اکسید انجام شد و از اختصار (L)GOOHDH استفاده شد.

تهیه پلی‌استیرن و کامپوزیت‌های پلی‌استیرن اتصال یافته به لایه‌های گرافن اکسید با پلیمرشدن RAFT

پلیمرشدن مونومر استیرن با روش RAFT، در راکتور ۵۰ mL قرار گرفته درون حمام روغن با دمای ثابت شده در ۷۰°C انجام شد. نسبت مولی مونومر استیرن، عامل RAFT و آغازگر AIBN به ترتیب برابر ۱/۴/۱۰۰۰ در نظر گرفته شد. بنابراین ۱۰/۰۸ mL مونومر استیرن (۰/۰۸۷۵ mol)، ۰/۱۲۷۵ g از CTA (۰/۳۶ mmol) و ۰/۱۴۳۵ g (۰/۹ mmol) AIBN در راکتور ریخته شد و به مدت ۹۰ min تحت همزدن قرار گرفت. پس از خارج شدن اکسیژن در اثر اعمال جو نیتروژن درون محفظه راکتور، درب راکتور بلافاصله بسته شد و درون حمام روغن قرار گرفت. واکنش پلیمرشدن به مدت ۲۲ h ادامه یافت و واکنش با سرد کردن راکتور درون حمام یخ پایان یافت. کامپوزیت‌های پلی‌استیرن نیز شبیه فرایند واکنش پلیمرشدن استیرن انجام شد، با این تفاوت که مخلوط پراکنش یافته GOOHDH در ۲/۵ mL DMF، در مرحله افزودن مونومر استیرن، به راکتور افزوده شد. برای جدا کردن زنجیره‌های رها و زنجیره‌های اتصال یافته به لایه‌های گرافن اکسید، محلول کامپوزیت‌ها در DMF تهیه شد و درون دستگاه مرکزگریز با سرعت زیاد قرار گرفت. برای جدا کردن کامل زنجیره‌های پلیمری آزاد از کاغذ صافی PTFE با قطر منفذ کمتر از ۰/۲ μm استفاده شد. زنجیره‌های پلیمری پیوندخورده به سطح نانولایه‌ها با شست‌وشوی کاغذ صافی در حلال DMF پراکنده شدند و پس از تبخیر حلال، نانوکامپوزیت دارای زنجیره‌های پلیمری پیوندی به دست آمد. زنجیره‌های اتصال یافته به لایه‌های گرافن اکسید طی فرایندی از سطح لایه‌های گرافن اکسید جدا شدند. حدود ۲۵ mg زنجیره‌های پلی‌استیرن اتصال یافته به گرافن اکسید با ۱ g از سدیم هیدروکسید و ۲۵ mL DMF در سامانه بازروانی کننده به مدت ۷۲ h در دمای ۷۰°C بازروانی شد. در پایان واکنش، پیوند استری میان زنجیره‌های پلی‌استیرن و لایه‌های GO شکسته شد. برای جدا کردن زنجیره‌های پلی‌استیرن، محلول از کاغذ صافی PTFE با قطر منفذ کمتر از ۰/۲ μm عبور داده شد و محلول به دست آمده قطره قطره در اتانول رسوب دهی شد. رسوب به دست آمده درون گرم‌خانه خلأ در دمای ۶۵°C به مدت ۲۴ h خشک شد. نام‌گذاری نمونه‌های گرافنی، پلیمری و کامپوزیتی در **جدول ۱** آمده است.

شد. سپس، KMnO_4 باقی‌مانده با افزودن ۱۵ mL از H_2O_2 (۳۰٪ v/v) کاهش یافت. پس از چند مرتبه جداسازی با روش مرکزگریزی، شست‌وشوی محصول با محلول HCl (۱۰٪ v/v) و آب، گرافن اکسید تر با pH حدود ۷ به دست آمد. پس از اینکه محصول در آب فراصوت دهی 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، ۰/۵ g گرافن اکسید در ۲۰۰ mL از DMF به مدت ۱۵ min فراصوت دهی شد و پس از آن EDA (۰/۶۱۶۴ g، ۱۰/۲۹ mmol) به مخلوط به دست آمده اضافه و تا دستیابی به مخلوط یکدست همزده شد. پس از آن، DCC (۴/۱۷۴ mmol، ۸ g) و DMAP (۰/۶ g، ۴/۹۲ mmol) طی ۲۵ min به محتویات راکتور افزوده شد. همزدن به مدت ۱۶ h ادامه یافت و در پایان واکنش برای رقیق‌سازی، ۱۵۰ mL از DMF به محتویات راکتور افزوده شد. کاغذ صافی PTFE با قطر منفذ کمتر از ۰/۲ μm برای جداسازی محصول به کار گرفته شد. EDA واکنش نداده نیز پس از سه مرحله شست‌وشو با DMF، از محصول جامد به دست آمده خارج شد. نمک اوره نیز که در نتیجه واکنش استری شدن تولید شده بود، با شست‌وشوی محصول با متانول خارج شد. در نهایت، لایه‌های گرافن اکسید اصلاح شده با آمین (GOA)، پس از خشک کردن محصول صاف و درون گرم‌خانه خلأ در دمای ۷۰°C خشک شدند.

اصلاح گرافن اکسید اصلاح شده با آمین با استفاده از MCS

برای اتصال MCS روی سطح لایه‌های گرافن اکسید اصلاح شده با آمین (GOA)، پراکنش ۰/۱۲۵ g از GOA در ۵۰ mL اتانول با روش فراصوت دهی به مدت ۲۵ min انجام شد. سپس، ۲۰ mL آمونیاک به مخلوط مدنظر افزوده شد و در دمای ۴۰°C به مدت ۲ h تحت همزدن قرار گرفت. پس از آن، MCS (۰/۵۶۱ و ۰/۰۵۶۱ mL) به ترتیب برای تهیه نمونه‌های با چگالی پیوندزنی زیاد و کم) قطره قطره به مخلوط افزوده شد. سپس در همان دما، به مدت ۱۲ h همزده شد. پس از اتمام واکنش، محتوای راکتور در ۲۵۰ mL n-هگزان رسوب داده شد و محصول با روش مرکزگریزی به مدت ۱۵ min جداسازی شد. خالص‌سازی محصول به وسیله شست‌وشو با استون و رسوب دهی دوباره در ۱۰۰ mL n-هگزان انجام شد. محصول نهایی پس از خشک کردن درون گرم‌خانه خلأ در دمای ۶۰°C به دست آمد. نام‌گذاری محصولات با در نظر گرفتن شرایط اتصال MSC از دو موقعیت مختلف گروه‌های هیدروکسیل (OH) و آمین (D) با چگالی

پوششی (SEM) Vega Tescan ساخت جمهوری چک با ولتاژ ۱۷ kV استفاده شد. سطح نمونه‌ها با طلا و روش رسوب‌دهی فیزیکی بخار به کمک 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 ۸۰ kV به کار 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 به دست آمد. MCS برای اصلاح GOA با دو چگالی پیوندزنی متفاوت به کار 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 و 1046 cm^{-1} شواهدی بر این مدعاست [۴۰-۴۳]. کاهش مزدوج‌شدگی C=C به محض اکسیدشدن گرافیت، موجب ظاهرشدن ارتعاش کششی 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 و 2925 cm^{-1} به ارتعاش کششی نامتقارن و

جدول ۱- نام‌گذاری نمونه‌ها.

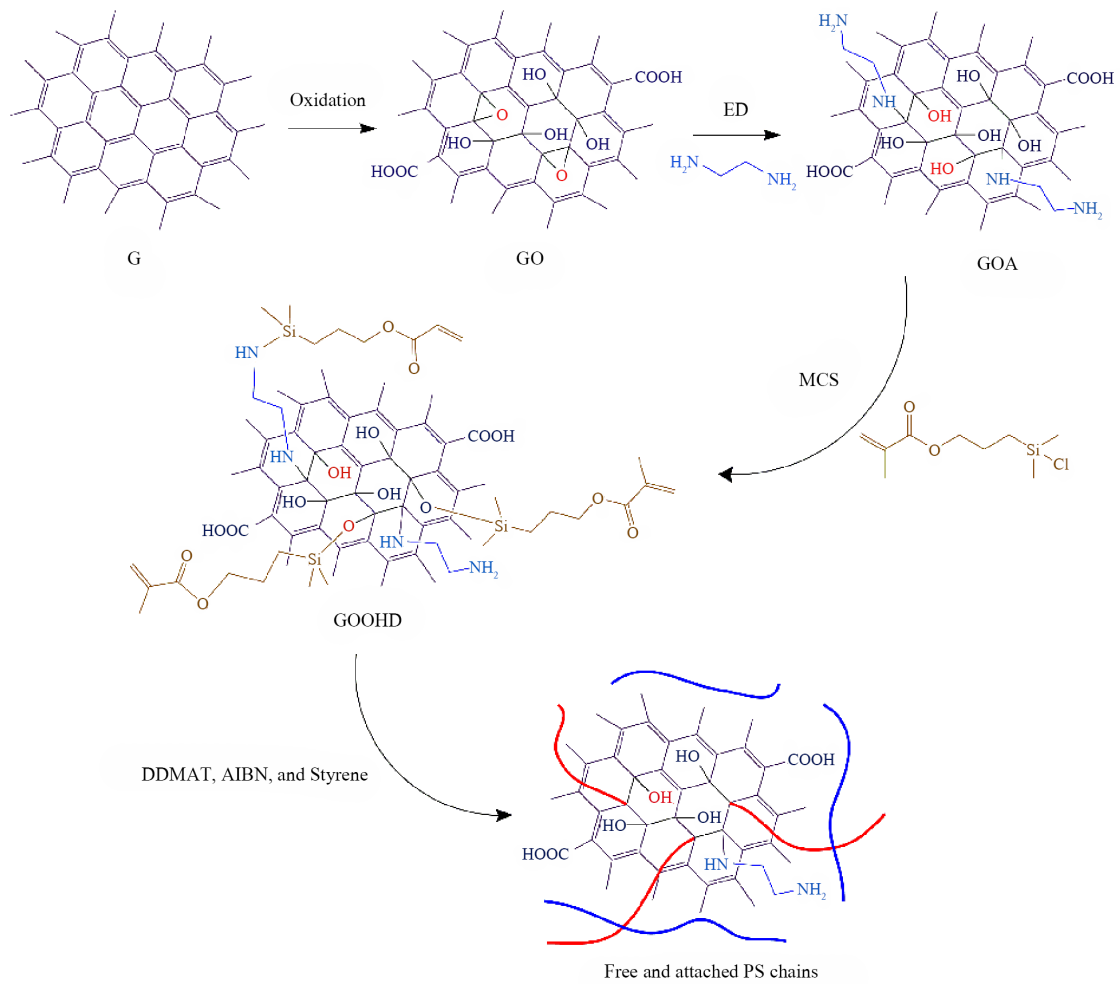
Table 1. Description of samples.

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

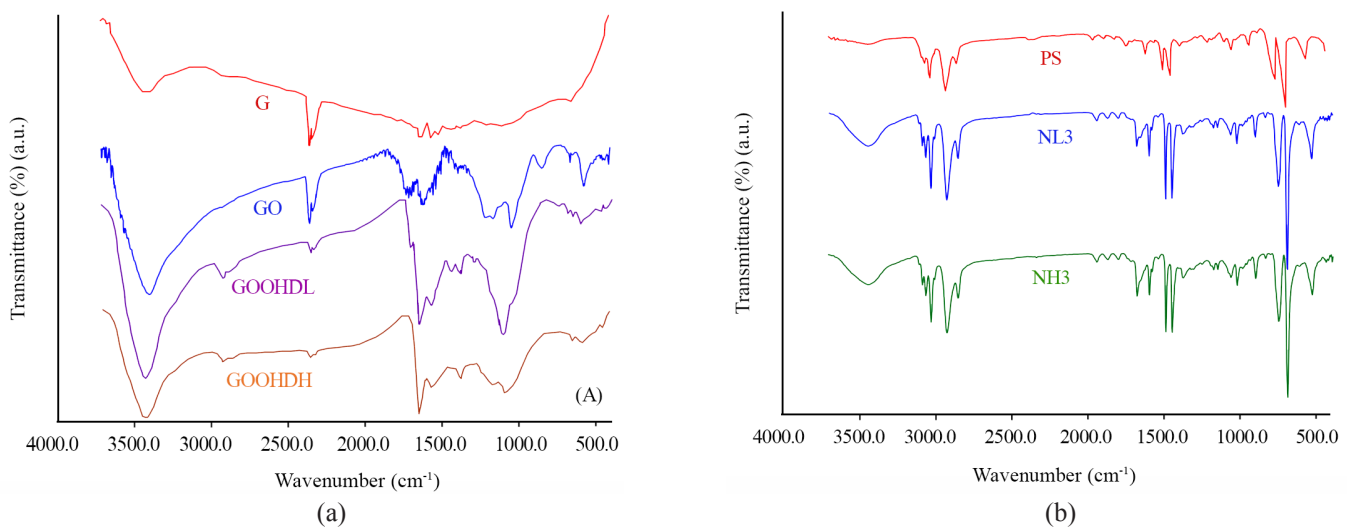
طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) با طیف‌نورسنج Bomem ساخت کانادا انجام شد. به‌طور متوسط برای هر نمونه ۲۴ مرتبه پوشش انجام شد. نمونه‌ها برای انجام آزمون در قرص KBr پخش شدند و سپس زیر فشار 0.1 torr قرار گرفتند. شناسایی ترکیبات سطح نمونه‌ها با طیف‌سنج الکترونی پرتو X (XPS) مدل Gammadata-Scienta Esca 200 مجهز به منبع پرتو $\text{Al K}\alpha$ ، X انجام شد. منبع لیزر با طول موج 785 nm در $66/1486 \text{ eV}$ انجام شد. طیف‌سنج رامان Senterra Dispersive مدل Bruker Optics ساخت آلمان برای ثبت طیف‌های رامان به کار گرفته شد. دستگاه مدنظر به آشکارساز CCD با عمق وضوح $2 \mu\text{m}$ 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 500 ، 1000 و 10000 \AA اندازه‌گیری شد. از THF به‌عنوان حلال با سرعت ریزش 1 mL/min و از پلی‌استیرن با شاخص پراکندگی نزدیک به ۱ به‌عنوان استاندارد کالیبره‌کردن ستون‌ها استفاده شد. آزمون گراموزن‌سنجی با دستگاه Polymer Laboratories مدل TGA 1000 ساخت انگلستان برای بررسی مقاومت گرمایی و دمای تخریب نمونه‌ها به کار گرفته شد. محدوده دمای اعمال‌شده از دمای محیط تا 600°C برای نمونه‌های با وزن 12 mg بود. سرعت گرمادهی برابر با 10°C/min و اندازه‌گیری‌ها در جو نیتروژن با سرعت جریان 50 min/mL انجام شد.

برای بررسی سطح لایه‌های گرافن اکسید از میکروسکوپ الکترونی



شکل ۱- طرحی از تهیه GOA، GOOHD، و زنجیره‌های پلی‌استیرن آزاد و اتصال یافته به GO اصلاح شده.

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



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

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

نوع عامل دار کردن است [۴۶-۴۴]. از نتایج XPS و تجزیه عنصری می‌توان مرحله بعدی اصلاح لایه‌های GO، یعنی تشکیل GOOHDH را نیز تأیید کرد. بدین ترتیب که، افزایش مساحت سطح پیک C 1s و کاهش مساحت سطح پیک O 1s پس از اصلاح GO، ظهور پیک‌ها در Si 2p، N 1s و Si 2s به ترتیب در ۱۰۲/۸۴، ۴۰۱/۱۲، ۱۵۴/۷۵ eV، افزایش نسبت C به O از ۰/۷۱ به ۲/۲۶ برای نمونه GOOHDL، ۲/۴۵ GOOHDH (طبق نتایج تجزیه عنصری) و ۱/۵۹ تا ۳/۹۰ برای GOOHDH (طبق نتایج XPS)، ظهور پیک‌ها در C-N و Si-C به ترتیب در ۲۸۴/۷۸ و ۲۸۷/۷۰ eV، کاهش مساحت سطح پیک کربونیل و کربوکسیل و افزایش مساحت سطح پیک پیوند کربن گرافیتی از جمله دلایل هستند که عامل دار کردن موفقیت‌آمیز GO با EDA و MCS را در تهیه نمونه‌های GOOHDH و GOOHDL تأیید می‌کنند [۴۸، ۴۷]. مقایسه نسبت C به O برای نمونه GOOHDH و GOOHDL نشان می‌دهد، طی فرایند اصلاح، نمونه GOOHDH بیشتر از GOOHDL کاهش یافته است.

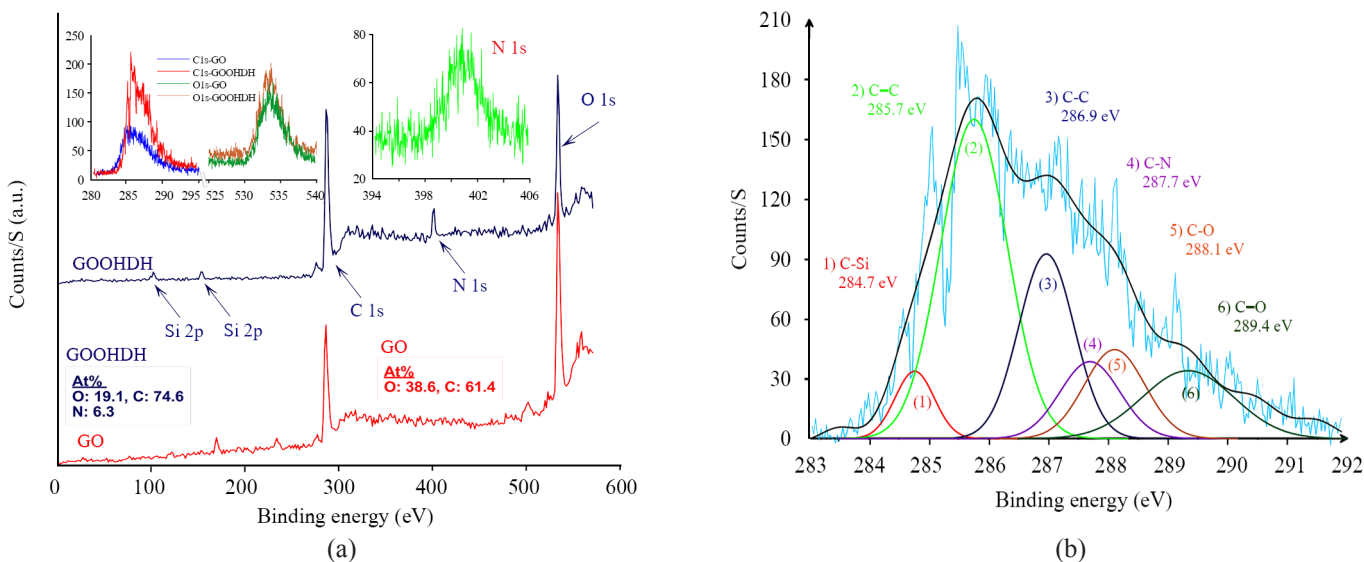
نتایج آزمون GPC

متوسط عددی وزن مولکولی و PDI نمونه‌ها از آزمون GPC به دست آمده و نتایج آن نیز در شکل ۴ نشان داده شده است. بر این اساس، تمام نمونه‌ها (زنجیرهای پلیمری اتصال یافته به سطح و آزاد) توزیع وزن مولکولی باریک با PDI کم را نشان می‌دهند. این موضوع تأییدکننده پلیمر شدن کنترل شده با روش RAFT است [۵]. به دلیل اثر محدودیت لایه‌های گرافیتی در پلیمر شدن با روش پیوندزنی از میان، متوسط عددی

مقارن پیوند C-H موجود در گروه‌های متیل و متیلن نسبت داده شد. همچنین پیک ظاهر شده در 1377 cm^{-1} به ارتعاش خمشی گروه‌های CH_3 نسبت داده شد [۳۴]. در طیف PS، ظهور پیک‌ها در 2857 و 2930 cm^{-1} به دلیل هیبرید sp^3 اتم‌های کربن است. وجود حلقه بنزنی با ظهور پیک‌های مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=C در 1462 و 1513 cm^{-1} ، ارتعاش کششی ناشی از هیبرید sp^2 اتم‌های کربن در 3032 و 3062 cm^{-1} و پیوندهای اورتون-ترکیبی در 1974 - 784 cm^{-1} و خمش خارج از صفحه پیوند C-H در 778 - 694 cm^{-1} تأیید شد. تفاوت در پیوندهای مشخصه در طیف‌های نانوکامپوزیت‌ها و PS، حاکی از برهم‌کنش میان حلقه فنیل زنجیرهای PS و GO است [۴۴].

نتایج آزمون XPS

با استفاده از آزمون XPS، گرافن اکسید خالص و عامل دار شده بررسی شد 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 C 1s مربوط به GOOHDH را نشان می‌دهد. نتایج اصلی مربوط به آزمون XPS تجزیه عنصری (EA) در جدول ۲ آمده است. برای نمونه GO، وجود پیوندهای C-C، C=C و C-H با ظهور پیک در $284/4 \text{ eV}$ 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 $285/3 \text{ eV}$ تا $288/8 \text{ eV}$ تأییدکننده این



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

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

جدول ۲- ترکیب درصد عنصری سطحی GO و GOOHDH به دست آمده از طیف XPS (ترکیب درصدی گروه‌های عاملی سطحی حاصل از تجزیه طیف C 1s و ترکیب درصد عنصری از تجزیه عنصری).

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

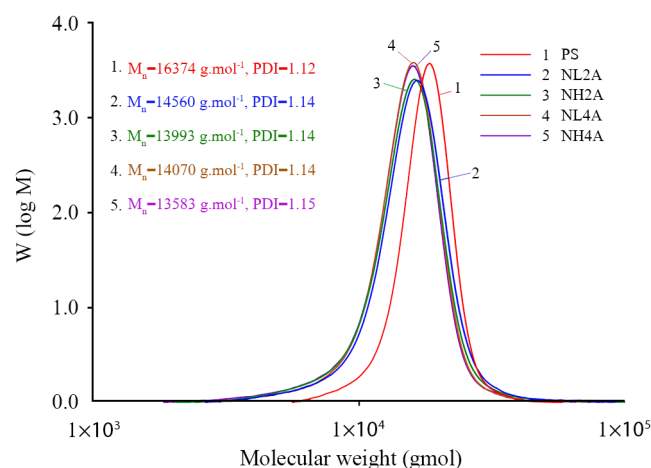
Sample	Ratio			Composition (%)			
	C/Si	C/N	C/O	Si	N	C	O
GO	-	-	1.59	-	-	61.4	38.6
GOOHDH	54.45	11.84	3.90	1.37	6.3	74.6	19.1
Composition of C in groups							
	C-Si	C-N	C-C	C-O	C=C	C=O	
GO	-	-	8.69	33.90	21.23	36.18	
GOOHDH	5.23	9.19	2034	10.68	42.17	12.39	
Element Ratio				Element (%)			
	C/N	C/O	N	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	
GOOHDL	7.04	2.45	7.5	21.5	3.6	52.8	

فعال در سطح لایه‌ها بیشتر است که موجب آسانی در اختتام زنجیرهای اتصال یافته به سطح و در نتیجه افزایش PDI می‌شود [۳۴، ۴۹]. در حالت کلی، متوسط عددی وزن مولکولی و PDI می‌تواند متأثر از سه عامل واکنش‌های انتقال، غلظت عامل RAFT و احتمال واکنش‌های اختتام رادیکال‌های آزاد در سطح لایه‌های اصلاح شده باشند.

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 به دلیل پراش مرتبه اول اتم‌های کربن با هیبرید sp^2 از ناحیه‌های آروماتیک نشأت می‌گیرند. نظم‌یافتگی و بی‌نظمی ناحیه‌ها به ترتیب به وسیله نوارهای G و D بررسی می‌شود [۵۳]. نوار G به دلیل 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 (breathing mode) حلقه‌های آروماتیک در اثر تبدیل اتم‌های کربن با هیبرید sp^2 به sp^3 هستند. شدت نوار D با افزایش درجه بی‌نظمی افزایش

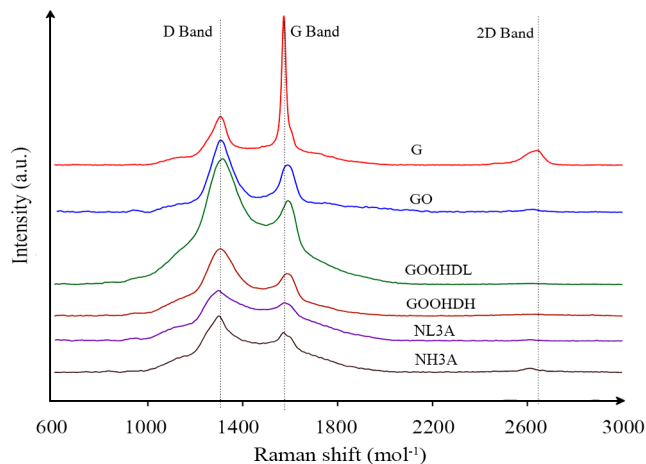
وزن مولکولی و شاخص پراکندگی زنجیرهای پلیمری اتصال یافته به سطح لایه‌ها به ترتیب کمتر و بیشتر از زنجیرهای پلیمری آزاد هستند [۴۹]. با افزایش مقدار GOOHD و نیز چگالی پیوندزنی MCS، مقدار زنجیرهای اتصال یافته با فعالیت کم افزایش یافته و در نتیجه وزن مولکولی کاهش می‌یابد. افزون بر این، در این حالت غلظت سرهای



شکل ۴- توزیع وزن مولکولی زنجیرهای پلی استیرن آزاد و اتصال یافته با چگالی‌های پیوندزنی متفاوت.

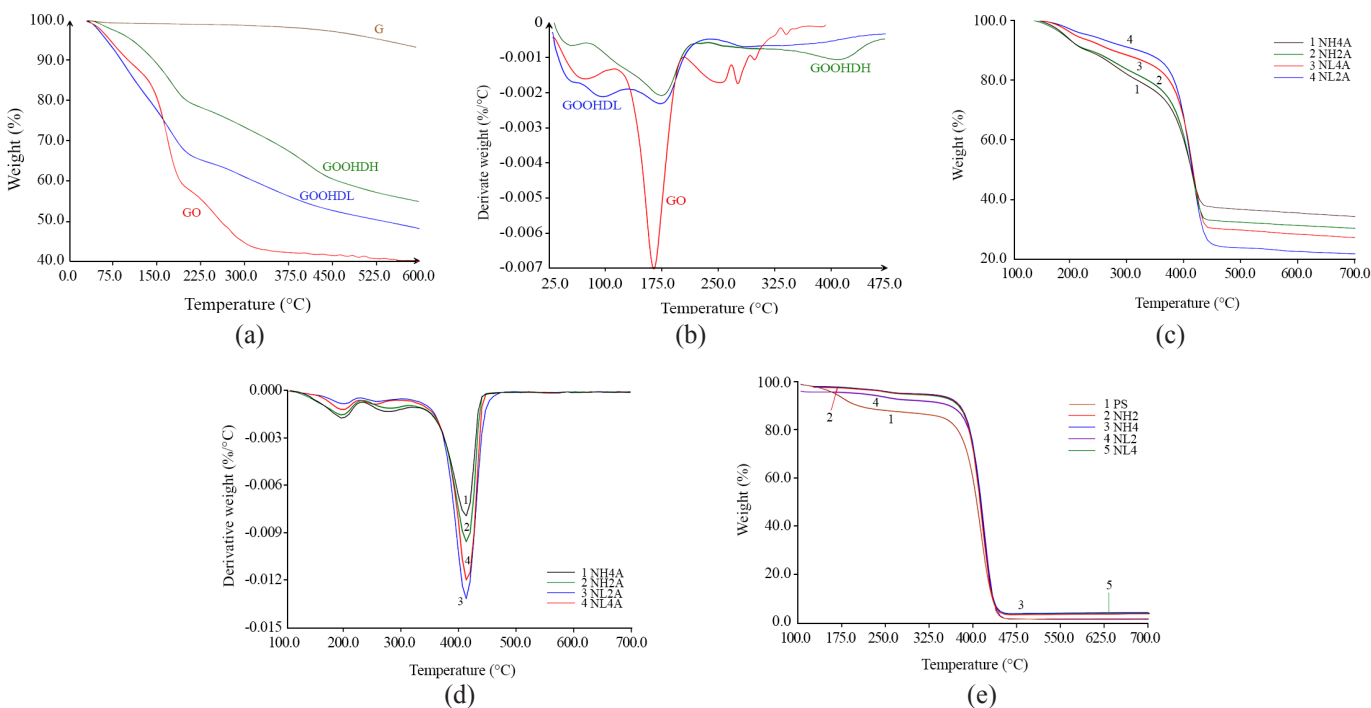
Fig. 4. Molecular weight distribution of the free and graphene-attached polystyrene chains with various grafting densities.

می‌یابد [۵۴،۵۵]. با وجود این، شدت نوار D لایه‌های گرافنی که زنجیره‌های PS به سطح آن‌ها متصل شده‌اند، ضعیف‌تر از سایر نمونه‌هاست. در طیف رامان بلورهای کامل G، فقط نوار G دیده می‌شود [۵۶]. اما به دلیل نقص‌هایی که حین تهیه G با روش صنعتی ایجاد می‌شود، نوار D نیز در طیف رامان این ماده در 1311 cm^{-1} ظاهر شد [۵۷]. نوار G برای نمونه گرافیت، در 1578 cm^{-1} ظاهر شد که محل آن بالاتر از نمونه گرافن اکسید است. اما پس از اتصال زنجیره‌های PS روی سطح لایه‌ها مزدوج‌شدگی الکترونی به حالت اولیه برگشت و نوار G به محل نمونه G منتقل شد. همچنین، تعداد لایه‌های گرافن می‌تواند به وسیله 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 به کار می‌رود [۵۶،۵۸]. این نسبت برای لایه‌های گرافیت پیش و پس از اکسایش به ترتیب ۰/۵۶ و ۱/۳۱ است. این بدین معناست که در



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

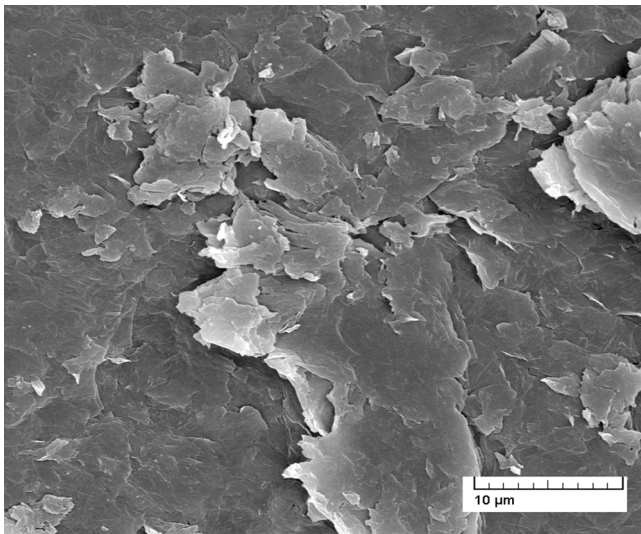
Fig. 5. Raman spectra for G, GO, GOOHDL, GOOHDH, and polystyrene-attached graphenes with various graft densities.



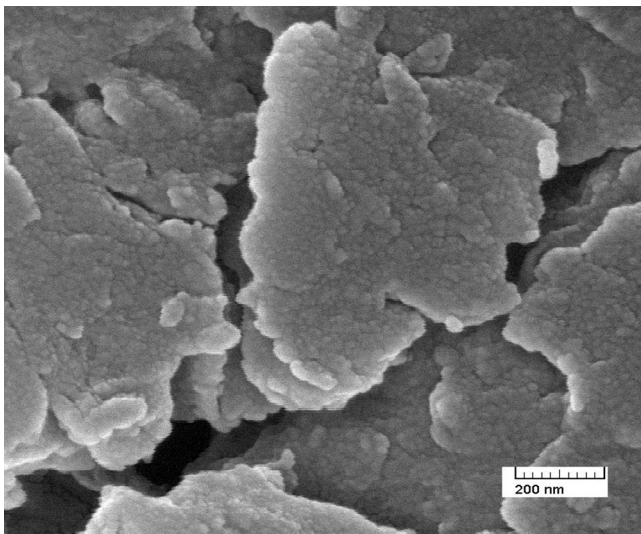
شکل ۶- گرمانگاشت‌های (a) TGA و (b) DTG مربوط به G، GO، GOOHDL و GOOHDH و گرمانگاشت‌های (c) TGA و (d) DTG مربوط به زنجیره‌های پلی‌استیرنی اتصال‌یافته به گرافن با چگالی‌های پیوندزنی کم و زیاد و (e) نتایج TGA برای زنجیره‌های آزاد PS و کامپوزیت‌های پلی‌استیرن با مقادیر مختلف GOOHD.

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 density, and (e) TGA results for the free PS chains and polystyrene composites with different contents of GOOHD.

۴۷/۵ و ۵۲/۹°C بود که در ارتباط با تخریب گونه‌های اصلاح‌کننده است. مقدار این گونه‌ها برای نمونه‌های GOOHDH و GOOHDL از محاسبه تفاوت کاهش وزن میان لایه‌های اصلاح‌شده و گرافن اکسید به ترتیب 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 زنجیره‌های PS اتصال‌یافته به سطح لایه‌هاست. لایه‌های گرافنی اصلاح‌شده پایداری گرمایی کمتر و کاهش وزن سریع‌تری نسبت به لایه‌های گرافنی اتصال‌یافته با زنجیره‌های PS نشان دادند [۶۲،۶۳]. دمای تخریب و مقدار باقی‌مانده پس از سوختن لایه‌های گرافنی اتصال‌یافته با زنجیر PS با افزایش



(a)



(b)

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

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

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

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

Sample	Char value (%)	Modifier content (%)	Gr _{MO} × 10 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	-

نتیجه کاهش بلورک‌های گرافیتی طی شکست مکانیکی و اعوجاج صفحه‌ها، اندازه نواحی sp² کاهش می‌یابد.

نتایج آزمون گرموزن‌سنجی

رفتار تجزیه گرمایی و مقدار باقی‌مانده پس از سوختن نمونه‌های G، GO، GOOHDL، GOOHDH و زنجیره‌های 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°C 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 ۱۲۷-۱۹۱°C اتفاق می‌افتد. گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار با پایداری زیاد در محدوده دمای ۱۹۱-۳۲۵°C تخریب می‌شوند [۶۲،۶۳]. مقادیر مختلف گروه‌های اکسیژن‌دار و گونه‌های اصلاح‌کننده در GOOHDL و GOOHDH موجب ایجاد رفتار تخریب گرمایی متفاوتی در مقایسه با گرافن اکسید می‌شود. این موضوع اتصال‌کننده‌ها 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 GOOHDH و GOOHDL به‌ترتیب حدود

مقدار گرافن افزایش یافت. افزون بر این، مقدار باقی‌مانده پس از سوختن گرافن اتصال‌یافته با زنجیره‌های 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 به دلیل مقدار کم گرافن و نیز مقدار زیاد زنجیره‌های PS آزاد نزدیک هم بود (شکل ۶-۵). 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:

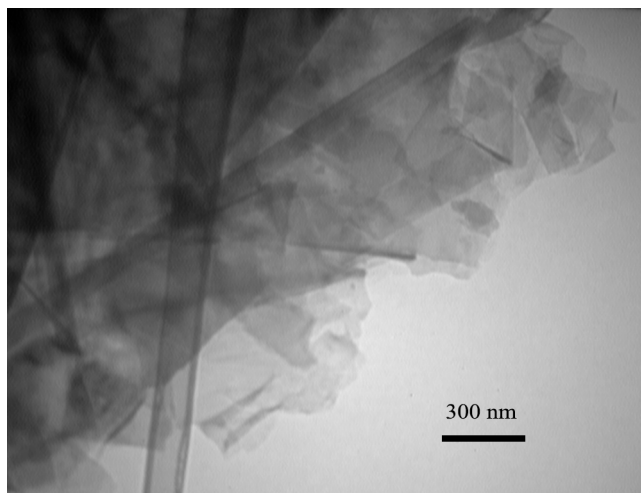
$$G_{r,M}(\text{weight ratio of M on graphene}) = \frac{w\%_M}{100 - w\%_M} \quad (1)$$

نتایج SEM و TEM

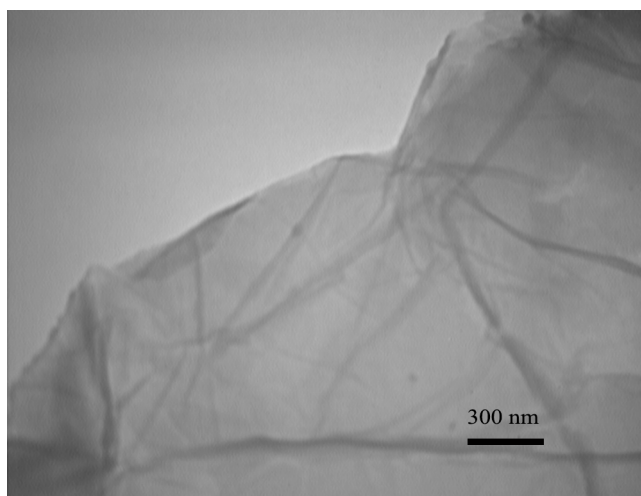
شکل ۷ عکس‌های SEM نمونه‌های گرافن اکسید و NH₃A را نشان می‌دهد. براساس عکس‌ها، اکسایش گرافیت موجب چین‌خوردگی و خمیدگی لایه‌ها شد [۶۴]. چین‌خوردگی ساختار صفحه‌ها نیز پس از اتصال زنجیره‌های PS روی آن کاهش یافت. عکس‌های TEM مربوط به نمونه‌های گرافیت، گرافن اکسید و NH₃A نیز در **شکل ۸** نشان داده شده است. 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 زنجیره‌های پلیمری روی سطح گرافن اکسید، ضخامت لایه‌های اصلاح‌شده افزایش یافته و بنابراین لایه‌های شفاف به لایه‌های کدر تبدیل شده‌اند [۶۵].

نتیجه‌گیری

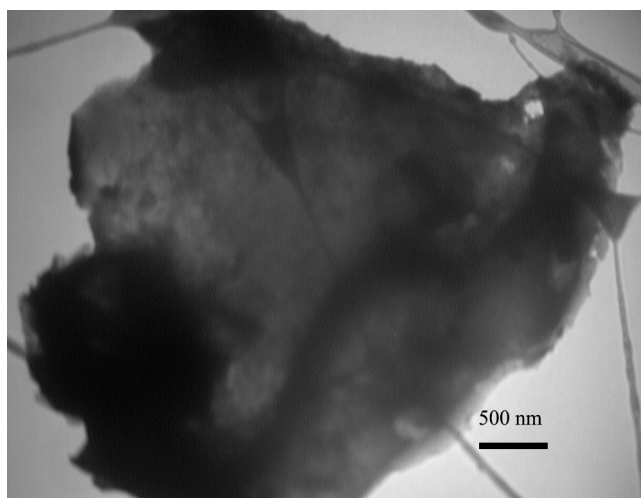
پیوندزنی در جای زنجیره‌های پلی‌استیرن به سطح لایه‌های گرافن اکسید با چگالی پیوندزنی مختلف با روش پیوندزنی از میان و پلیمرشدن RAFT، برای تهیه کامپوزیت‌های پلیمری گرافن اکسید به‌کار گرفته شد. پس از اینکه GOA از عامل‌دار کردن GO با EDA تهیه شد، GOOHDH و GOOHDL از واکنش GOA و MCS با چگالی پیوندزنی مختلف به‌دست آمدند. در ادامه، کامپوزیت‌های PS با پلیمرشدن RAFT با روش پیوندزنی از میان تهیه شدند. برای افزایش



(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.

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 زنجرهای 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

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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**, 517785-, 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., 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 L., 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-SiO₂ 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. Bykham S.K.V.R., Ch S.C., and Thunugunta T., Synthesis and Characterization of Graphene Oxide and its Antibacterial Activity Against *Klebsella* and *Staphylococcus* Synthesis and Characterization of Graphene Oxide and its Antimicrobial Activity Against *klebsella* and *Staphylococcus*, *Int. J. Biotechnol. Res.*, **4**, 1005–1009, 2013.
43. Ghanbari M., Emadzadeh D., Lau W.J., Riazhi 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, *Physical 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., Galland G.B., Polyethylene/Graphite Nanocomposites Obtained by In Situ Polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **48**, 692-698, 2010.