سنتز نانو کامپوزیت استایرن همراه با گرافن اکساید عامل‌دار شده به روش پلیمریزاسیون مینی‌امولسیونی و بررسی تست FTIR و XRD

ماجده رستگار•، علیرضا عقیلی، ساجده جدی
کارشناسی ارشد مهندسی پلیمر صنایع پلیمر دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز majedeh.rastegar@gmail.com
استادیار گروه مهندسی پلیمر دانشگاه آزاد واحد شیراز alirezaaghili@yahoo.com
دانشجوی دکتری مهندسی پلیمر دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب sajedehjeddi.p849200@gmail.com

چکیده:
هدف از انجام این پروژه، بررسی خواص رئولوژیکی، شیمیایی و حرارتی نانو کامپوزیت پلی استایرن با اکسید گرافن اصلاح شده بوسیله پلیمریزاسیون مینی امولسیونی می‌باشد. برای این منظور از اکسید گرافن اصلاح شده با اکتادسیل آمین (GO-ODA) در سنتز نانوکامپوزیت پلی استایرن استفاده شد. برای اطمینان از اصلاح سطحی GO-ODA از آزمون‌های XRD و FT-IR استفاده شد که در آزمون FT-IR گروه‌های ODA بر روی سطح GO قرار گرفتند و پیک‌های مشخص خود را نشان دادند، همچنین در آزمون XRD افزایش فاصله بین صفحات مشاهده شد. پس از تهیه‌ی نمونه‌ها از آزمون FT-IR جهت بررسی گروه‌های عاملی شیمیایی استفاده شد. نتایج آزمون‌ها حاکی از بهبود خواص نانوکامپوزیت پلی استایرن در حضور اکسید گرافن اصلاح شده با اکتادسیل آمین است. افزایش نسبی فاصله بین صفحات در درصدهای بالای اکسید گرافن اصلاح شده در آزمون XRD ، نشان از بهتر شدن بین لایه‌ای (intercalation) دارد. نتایج حاصله از طیف FT-IR تأییدی بر واکنش شیمیایی بین GO-ODA با نانوکامپوزیت پلی‌استایرن است.

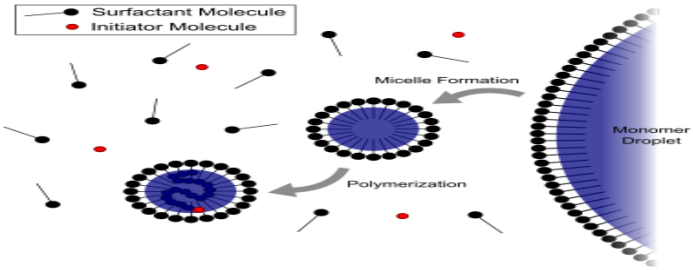
واژگان کلیدی: نانوکامپوزیت، پلی استایرن، اکسید گرافن، اکتادسیل آمین، مینی امولسیون

مقدمه:
پلیمرها درشت مولکول‌هایی هستند که از اتصال تعداد زیادی مولکول بسیار کوچکتر ساخته شده‌اند مولکول‌های کوچکی که مولکول پلیمر را به وجود می‌آورند مونومر نامیده می‌شود و واکنشی که طی آن اتصال این مولکول‌ها به هم انجام می‌شود پلیمریزاسیون است در یک مولکول پلیمر صدها، هزاران و ده‌ها هزار و حتی تعداد بیشتری از مولکول‌ها را می‌توان یافت که به هم متصل شده‌اند وزن مولکولی آن‌ها ممکن است به میلیون‌ها برسد.[۱] که به اختصار چند روش پلیمریزاسیون توضیح داده میشود.
پلیمریزاسیون محلولی که در این روش، مونومر و پلیمر هر دو در یک حلال، محلول بوده و به علت وجود محیط حلالی، ویسکوزیته مخلوط نسبت به پلیمریزاسیون توده‌ای کمتر است که در نتیجه نه تنها اختلاط بهتر انجام گرفته و کارآیی شروع کننده افزایش می‌یابد، بلکه مسائلی مانند انتقال حرارت کم و بوجود آمدن پدیده ژل در این سیستم‌ها ناچیز است. به همین دلیل می‌توان در اینگونه سیستم‌ها به مقادیر تبدیل بالاتری رسید.[۱]

به عبارت دیگر، از روش‌های غلبه بر مشکلات موجود در پلیمریزاسیون توده‌ای، حل کردن مونومر در یک حلال مناسب است. از آنجا که در این روش، در مقایسه با پلیمریزاسیون توده‌ای، کنترل دمایی با سهولت بیشتری انجام می‌شود، مشکلات مربوط به گرمازا بودن واکنش، رفع خواهد شد. به عبارت دیگر در این روش بدین دلیل که مونومر با یک مایع بی‌اثر رقیق می‌شود، کنترل دمای واکنش بسیار آسان‌تر خواهد شد. گرمای حاصل از واکنش را می‌توان با بازگرداندن و یا رفلاکس حلال، از محیط واکنش خارج نمود.[۲]

البته، معایبی نیز برای پلیمریزاسیون محلولی وجود دارد. عاری کردن محصول از ذرات بسیار ریز حلال در خاتمه عمل، با مشکل همراه است. انتخاب حلال کاملاً بی‌اثر، به آسانی امکان‌پذیر نیست، بدین معنا که همواره انتقال زنجیر به حلال و محدود شدن وزن مولکولی محصول وجود خواهد داشت. این نکته، دارای اهمیت زیادی بوده و دلیل کاربرد کم‌روش محلولی در تولید پلیمرهای مهم اقتصادی است. همچنین دمای پلیمریزاسیون به نقطه جوش حلال محدود می‌شود و در بسیاری از موارد این مسئله منجر به طولانی شدن زمان انجام کامل واکنش می‌گردد. به عبارت دیگر دمای واکنش از نقطه جوش حلال به کار رفته بالاتر نخواهد رفت و این امر سرعت واکنش را محدود می‌کند.[۲]

روش پلیمریزاسیون امولسیونی که این روش با هسته مایسلی ایجاد می شود. این مایسل ها خاصیت آبگریز دارند. ساختار سطحی به طور کلی دارای دو بخش آبگریز و آبدوست است. مولکول ها قسمت آبدوست خود را در سطح مشترک با آب قرار می دهند. مایسل ها دارای اندازه ۱۰ نانومتر و ۲۰۰ – ۱۰۰ مولکول سورفکتانت برای تشکیل مایسل هستند . سپس مونومر به سیستم اضافه می شود که یک مقدار کمی از مونومر وارد مایسل می شود و برخی دیگر با توجه به حلالیت نسبی در آب حل می شود . این مونومر ها به شکل قطره هستند که با جذب مولکول های سطحی برروی سطح تثبیت می شوند. زمانیکه پلیمریزاسیون با اضافه کردن آغازگر و درجه حرارت مناسب پلیمریزاسیون آغاز می شود در فاز آب ، رادیکال تولید می شود. پس از آن رادیکال وارد مایسل می شود و با مونومر درون مایسل شروع به پلیمریزاسیون می کند و بعد به شکل پلیمر در می آید که این پلیمرها به شکل ذره هستند و توسط مولکول های مونومر ، قطرات انتشار می یابد و پس از آن اختتام که آهسته صورت می گیرد اگر نرخ پلیمریزاسیون ثابت باشد یعنی اینکه ذرات در حال رشد در همان اندازه نگه داشته شده اند و هسته ذره جدیدی وجود ندارد . اگر ذرات در اندازه رشد کنند یعنی محتوای مونومرشان مصرف شده است. [۳]

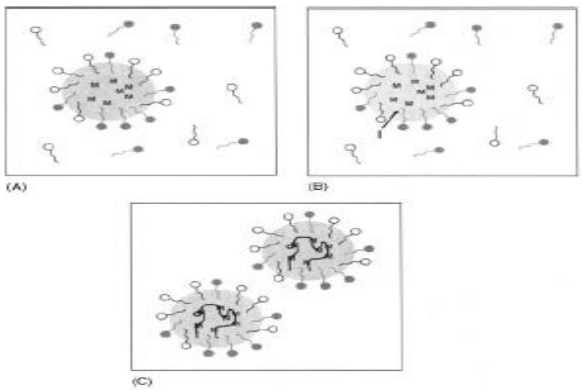


شکل ۱- پلیمریزاسیون امولسیونی[۳]

در روش پلیمریزاسیون مینی امولسیونی سامانه ای با قطرات مونومری در آب با اندازه ای بسیار کوچکتر از قطرات مونومر یلیمریزاسیون معمولی است.(در حدود ۵۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر در مقایسه با ۱ تا ۱۰۰ میکرومتر) در این روش معمولا مایسل ها[1] وجود ندارند زیرا غلظت عامل فعال سطحی معمولا زیر غلظت بحرانی مایسل یا CMC[2] است. پایدارکننده های محلول در آب مانند هگزا دکان[3] و ستیل الکل[4] همراه با عامل فعال سطحی وجود دارند زیرا امولسیون حاوی قطرات بسیار کوچک مونومر در آب از نظر ترمودینامیکی بسیار ناپایدار است و حضور این پایدار کننده ها قطرات مونومری را در برابر تخریب های نفوذی (مانند انعقاد و تجمع)پایدار می کند. به دلیل نبودن مایسل در این روش, مکان واکنش های پلیمریزاسیون همانند قطرات مونومری است ; لذا اندازه ذره پلیمری نهایی شبیه اندازه قطرات مونومری اولیه است. در این روش از هر دو شروع کننده محلول در آب و روغن استفاده می شود. مزیت روش مینی امولسیونی نسبت به روش امولسیونی حذف نیاز به مونومر برای نفوذ در فاز آبی از قطرات مونومر به ذرات پلیمر در طول پلیمریزاسیون است به همین دلیل قطرات مونومر به طور مستقیم پلیمریزه می شوند .قطرات مونومر توسط برش با انرژی بالا و با افزودن costabilizer در سیستم ایجاد می شود که دارای بخش آبگریز است که این بخش به منظور اجتناب از سقوط قطرات مونومر در زمانیکه برش متوقف می شود است .تفاوت قابل توجه دو روش مکانیسم هسته ذرات است، چوندر امولسیونی تشکیل هسته وابسته به عوامل زیادی مثل مقدار سورفکتانت ، مقدار آغازگر، سرعت همزدن، دمای واکنش، حالت اضافه کردن مونومر، حساس است.

تعداد ذرات در پلیمریزاسیون مینی امولسیونی وابسته به نیروهای برش همچنین مقدار سورفکتانت، costabilizer و مستقل از مقدار آغازگر است. [۳]

[1]--Micelle
[2]- Critical Micelle Concentration
[3]- Hexadecane
[4]-Cetyl Alcohol

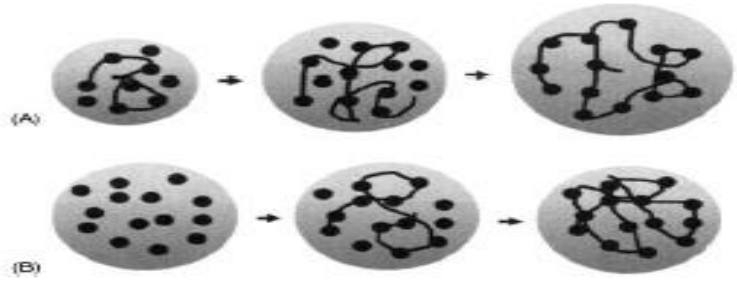


شکل ۲- مکانیسم پلیمریزاسیون مینی امولسیونی[۳]

Costabilizer و سورفکتانت با مونومر در محیط آبی اضافه می شود. مینی امولسیونی با عمل برش به دست می آید.کاربرد برش این است که قطرات مونومر بزرگتر به قطرات کوچکتر در محدوده ۵۰۰ – ۱۰ نانومتر تبدیل می شود .همانطور که در

بالا ذکر شد اندازه قطرات مونومر و در نتیجه ذرات پلیمر را می توان با مقدار سورفکتانت و costabilizer تنظیم کرد. سورفکتانت در سیستم برای از بین بردن انعقاد قطره ها با اعمال حرکت براونی استفاده می شود. همانطور که می دانید قطرات دارای توزیع متفاوتی از اندازه است لذا مونومر تمایل دارد تا از قطرات کوچکتر به بزرگتر نفوذ کند.سطح قطرات مونومر بالاست و بسیاری از سورفکتانت ها برروی سطح جذب شده است .هیچ مایسلی درسیستم وجود ندارد به همین دلیل هسته ذرات با ورود رادیکال به قطرات کوچک صورت می گیرد .

آغازگر مورد استفاده برای پلیمریزاسیون مینی امولسیونی می تواند محلول در آب یا محلول در مونومر باشد.[۳]



شکل۳- نمایش دیگری از مقایسه امولسیون و مینی امولسیون[۳]

اولین مایسل موجود در سیستم با توجه به افزایش در تعداد ذرات رشد می کند پس از آن نرخ پلیمریزاسیون تنها با توجه به رشد ذرات پلیمر در اندازه و نه در تعداد و با استفاده از تمام سورفکتانت ها برای ایجاد ثبات در ذرات پلیمر ثابت می شود. مونومر در این فاصله به طور مداوم در ذرات پلیمر نفوذ می کند و در نتیجه قطرات مونومر رقیق می شود. زمانیکه ذرات پلیمر با مصرف تمام مونومرها غنی سازی می شود ، نرخ کاهش شروع می شود و به صفر می رسد. در پلیمریزاسیون مینی امولسیونی نفوذ مونومر از طریق فاز آبی به علت پلیمریزاسیون مستقیم قطرات مونومر، نرخ پلیمریزاسیون ثابت وجود ندارد. در ابتدا نرخ پلیمریزاسیون با توجه به افزایش تعداد ذرات پلیمر با ورود رادیکال به درون قطرات افزایش پیدا می کند و پس از آن با مصرف مونومر توسط قطره نرخ پلیمریزاسیون کاهش پیدا می کند. یکی از محدودیت های پلیمریزاسیون مینی امولسیونی استفاده از آبگریز است که در طبیعت فرار است. در نتیجه استفاده از آن محدودیت های برنامه های کاربردی ذرات پلیمر تولید شده توسط پلیمریزاسیون مینی امولسیونی را همراه دارد..[۳-۴]

مقدمه‌ای بر نانوکامپوزیت‌ها :

نانوکامپوزیت به دسته خاصی از کامپوزیت گفته می‌شود که حداقل یکی از اجزای آنها نانومقیاس باشد. بیشتر نانوکامپوزیت‌ها دارای مقدار کمی (عموماً کمتر از ۵ درصدوزنی) از پرکننده‌های معدنی ورقه ای و یا نانولوله‌های کربنی دارای ساختار منفرد می‌باشند. [۵]

از ده‌ها سال پیش و حتی قرون قبل، مواد نانو ساختار شناخته شده و مورد استفاده قرار می‌گرفته‌اند به عنوان مثال، در سالهای۱۳۶۸تا ۱۶۴۴ برای لعاب دادن بر روی سرامیک‌های Ming Dynasty از نانوذرات استفاده می‌شده‌است. همچنین لاستیک‌های دودهای تقویت شده که از دهه‌های نخستین قرن بیستم در تایرهای اتومبیل مورد استفاده قرار می‌گرفته اند نیز

یک نوع نانوکامپوزیت هستند. در ساخت نانومواد اولیه مذکور کنترلی بر ساختار و ریخت این مواد وجود نداشت و علت پیدایش خواص منحصر به فرد آنها کاملاً ناشناخته بود. می‌توان نقطه تولد فناوری نانوی مدرن را در سخنرانی ریچارد فاینمن (Richard Feynmanدر سال۱۹۵۹در دانشگاه کالتک(Caltech) جستجوکرد: «در آن پایین فضای زیادی وجود دارد» فاینمن توضیح داد چگونه به کمک قوانین فیزیک می‌توان اتم‌ها و مولکول‌ها را به صورت مجزا کنترل کرد. البته در آن زمان روش‌های عملی برای انجام این فرآیند وجود نداشت و پیش بینی کرد در آینده می‌توان مواد را بدون هیچ محدودیتی با دقت اتمی اصلاح کرد.نانوکامپوزیت‌های تجاری اولیه بر پایه نایلون ساخته شده بودند. شرکت تویوتا اولین نسل این مواد را در دهه هشتاد ساخت. این ماده یک نایلون پرشده با مونت موریلونیت بود و در تسمه تنظیم زمان اتومبیل مورد استفاده قرار گرفت. در دهه نود، نانوکامپوزیت‌های نایلونی مبتنی بر پرکننده‌های نانولوله کربنی به شکل گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفتند. [۶] به دلیل ابعاد نانو مقیاس پرکننده‌های مورد استفاده در نانوکامپوزیت ها، برهمکنش بین پرکننده و ماتریس با برهمکنش موجود در کامپوزیت‌های معمولی متفاوت است . این برهمکنش‌ها روی ویژگی‌های فیزیکی نانوکامپوزیت‌ها اثر می‌گذارد. [۷]
در چند دهه اخیر نانو کامپوزیت‌های آلی _معدنی در عرصه علم و صنعت توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. با افزودن مقادیر بسیار کم، در مقیاس نانومتر، افزودنی‌ها و پر کننده‌هایی همانند خاک رس به جای کامپوزیت‌های عادی خواص حرارتی و مکانیکی آن‌ها بهبود می‌یابد. بهبود این خواص، زمانی که ذرات به صورت پراکنشی لایه‌ای در بستر پلیمر پراکنده شوند، به حداکثر ممکن می‌رسد زیرا این مواد با هم خواص هم افزایی[۱۱] غیر قابل انتظاری نشان می‌دهند.
این مواد خواص مکانیکی کاهش عبور پذیری، کاهش قابلیت آتش گیری، تخریب حرارتی و محیطی پلیمر را بسیار بهتر می‌کنند. با افزودن درصد ناچیزی از این مواد، کامپوزیتی با مدول، استحکام و مقاومت حرارتی بسیار بالا حاصل می‌شود. همچنین توانایی تخریب پلیمرهای زیست تخریب[۱۲] پذیر نیز با حضور خاک رس افزایش می‌یابد.[۸]

نانوذرات :

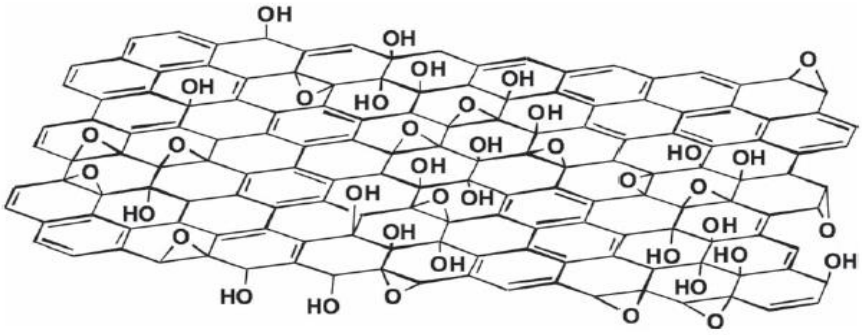
خواص نانوذرات در پلیمر باعث گسترش علم و فناوری در زمینه های مختلف مواد کامپوزیتی شده است. طراحی و ساختار ذرات نانوکامپوزیت آلی– معدنی به دلیل اینکه میتواند خواص بهبود یافته و جدیدی از جمله خواص مکانیکی، شیمیایی، برق، رئولوژیکی، مغناطیسی و نوری را به نمایش بگذارد توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در حال حاضر یکی از زمینه های تحقیقاتی افزودن مواد نانو به پلیمر، به منظور افزایش خواص عملکردی و فیزیکی پلیمر است. برخی از نانوذرات مورد استفاده تا به امروز نانوالیاف، نانوذرات سیلیس، کربن نانوتیوب، خاک رس و گرافن است. [۹]

استایرن :

استایرن یا وینیل بنزن یک ترکیب آلی با فرمول شیمیایی $C_6H_5CH=CH_2$ است. استایرن از یک حلقه بنزنی و یک گروه وینیل (بنیان اتیلن) متصل به آن تشکیل شده است. این هیدروکربن آروماتیک مایعی روغنی و بی رنگ است که به سرعت بخار می شود. استایرن ماده اولیه تولید پلی استایرن و بسیاری از کوپلیمرها است. نام استایرن از استراکس (Styrax) که درختی دارای شیره است، گرفته شده است. مقدار کم استایرن در مواد طبیعی و گیاهان (سبزیجات ، میوه ها ، دانه ها و ..) موجود است. تولید استایرن از سال ۱۹۴۰ در امریکا به اوج رسید. [۱۰]

گرافن اکساید :

گرافن اکساید[۵] (GO) ماده‌ای تک لایه است که از اکسیداسیون پودر گرافیت به دست می‌آید و دارای خواص بی‌نظیر مکانیکی، دمایی، سورفکتانتی و مساحت سطحی بسیار بالا می‌باشد. با توجه به ساختار گرافن اکساید که در شکل دیده میشود قطبیت گروه عاملی اکسیژن از گرافن اکساید باعث هیدروفلیک بودن آن می‌شود. GO می‌تواند در بسیاری از حلال‌ها لایه لایه شود و همچنین در آب به خوبی پراکنده[۶] می‌شود. پراکنش[۷] از صفحات گرافن اکساید به وسیله سونیکیت گرافن اکساید در حلال‌ها بدست می‌آید.[۱۱]



شکل ۴- ساختار گرافن اکساید[۱۱]

هدف از انجام پروژه :

در این تحقیق فرض بر آن است که افزودن نانو ذره به مونومر و پخش مناسب آن در ابتدای پلیمریزاسیون سبب بهبود پخش شوندگی و همچنین کاهش هزینه های مربوط به آن می شود. همچنین حضور نانو ذره اکسید گرافن اصلاح شده، سبب بهبود خواص فیزیکی- مکانیکی و رئولوژیکی می شود.

هدف از انجام این پروژه سنتز نانو کامپوزیت پلی استایرن با اکسید گرافن اصلاح شده بوسیله پلیمریزاسیون مینی امولسیونی برای ارتقاء خواص رئولوژیکی و مکانیکی و حرارتی نانو کامپوزیت تهیه شده می‌باشد.

به منظور تهیه این نانو کامپوزیت، استایرن به عنوان مونومر، آب دیونیزه شده به عنوان حلال، AIBN[۸] به عنوان آغازگر، SDS[۹] به عنوان امولسیفایر و HD[۱۰] به عنوان سورفکتانت و اکسید گرافن (GO) نیز به عنوان نانو ذره در سیستم قرار گرفت که با اکتادسیل آمین (ODA) عامل‌دار شد که پلیمریزاسیون به روش مینی امولسیونی انجام می‌گیرد.

همچنین برای این پروژه از تست‌های TEM و TGA برای بررسی آنالیز مورفولوژی نانوساختار و بهبود خواص حرارتی استفاده شده است.

پیشینه ی تحقیق :

نانو کامپوزیت SiO2/P(St/BA) دارای مورفولوژی های متنوعی می باشند مانند چند هسته – پوسته، هسته – پوسته نرمال و تمشک مانند که از طریق سنتز به روش مینی امولسیونی آماده می شوند. همچنین ادغام کردن بوتیل اکریلات در پلیمر برای مورفولوژی چند هسته – پوسته در مقایسه با مونومر سخت در پلیمر با توجه به اینکه دیگر پارامترها برابر باشند مناسب است.از طرفی افزایش سایز ذرات سیلیکا و کاهش محتوای امولسیفایر باعث به وجود آمدن مورفولوژی نرمال – هسته –

پوسته و یا حتی ساختار تمشک مانند می‌شود همچنین ذرات نانوکامپوزیت می‌توانند باعث افزایش سختی و مقاومت سایشی شوند. [۱۲]

karlaI.garsia و همکاران تحقیقی در مورد مورفولوژی و خواص حرارتی نانو کامپوزیت clay/PMMA بوسیله سنتز مینی امولسیونی کار کردند. از طریق میکروسکوپ الکترونی دو نوع از برهم‌کنش های خاک رس و ذرات پلیمر مشاهده شد . ۱- ذرات پلیمر به تکه های بزرگتر clay می چسبند ۲- خرده های در حد نانو متری clay بوسیله ذرات پلیمر محصور می شوند. در نهایت به این نتیجه رسیدند که: در مقدار کم (clay(.125wt%,.5wt% هر دو خواص Tg و مکانیکی حرارتی افزایش پیدا می‌کند در حالی که در بالاترین مقدار caly (1wt%) هر دو خواص کاهش می‌یابند و این به این علت است که افزایش مدول در 125wt% , 5wt% بیشتر است تا (1wt%).[۱۳]

طی تحقیقی درباره تهیه پلی متیل متاکریلات و پلی بوتیل اکریلات توسط نانو (Antimony – doped tinoxide) Ato هیبرید با لاتکس به وسیله روش مینی امولسیونی به این نتیجه رسیدند که مقدار ATO ، SDS ، HD همه اینها تاثیر زیادی روی بازده

5-Graphen Oxid
6-Disperse
7-Dispercion
8-Azobisisobutyronitrile
9-Sodium dodecyl sulfate
10-Hexadecane

محصور کردن NANO – ATO درهیبرید لاتکس دارند و این بازده می‌تواند به ماکزیمم مقدار۷۸ ٪، بوسیله ۳٪ نانو ATO و ۴٪ SDS به عنوان امولسیفایر و ۴٪ هگزادکان به عنوان پایدارکننده[۱]برسد که باعث می‌شود قطر ذرات لاتکس به nm ۸۷.۵ برسد،اما نسبت وزنی نانو ATO محصورشده بەوسیله افزایش مقدار نانو ATO افزایش می‌یابد .از طرفی گراف‌های TEM نشان می‌دهد که هیبرید ذرات لاتکس یک ساختار چند هسته – پوسته را نشان می‌دهد که ATO به عنوان هسته و poly(MMA /BA) به عنوان پوسته است و همچنین تعدادی از ذرات نانو ATO در ذرات هیبرید لاتکس محصور شده‌اند. [۱۴]

در آنالیز حرارتی و مکانیکی نانو ذره نقره /کربن - نانوکامپوزیت PMMA باروش مینی امولسیونی به این نتیجه رسیدندکه این روش برای در محفظه قراردادن یا همان کپسول کردن نانوذرات Ag /C موثر است و همچنین توسط میکروسکوپ الکترونی دریافتندکه ذرات نانو به صورت تک تک پخش نشده اند و به صورت کلوخه هستند و نتایج DSC نشان می دهدکه با اضافه کردن مقداری از پرکننده نانو(۰.۱wt%و ۰.۰۵و ۰.۰۲۵) باعث افزایش Tg در حدود ۱۵۰-۵ درجه سانتی گراد می شود. [۱۵]

در سنتز پلی استایرن تقویت شده با نانو صفحات گرافن اکساید عامل دار شده از روش مینی امولسیونی به این نتیجه رسیدند که آنالیز صفحات GO بهبود یافته از پلیمریزاسیون نشان داد که صفحات GO تا حدی در طی پلیمریزاسیون احیا می شوند و تقریبا در حدود ۵۰ درصد گروههای کربوکسیل اولیه گرافن اکساید از بین می روند.از طرفی اندازه صفحات گرافن روی

پایداری مینی امولسیون اثر می‌گذارد و بهترین نتیجه‌ها به وسیله کوچکترین صفحات (حدود ۲۰ نانومتر) به دست می آید.همچنین در SEM ذراتی با سطح زبر و ناصاف نشان داد که مطابق است با ذرات تقویت شده، که صفحات GO ان سطح را می‌پوشاند. تست های XPS و FTIR –ATR نشان داد صفحات GO درحالیکه پلیمریزاسیون ما حدود ۵۰درصد گروه‌های اولیه کربوکسیل GO کم شدند پس از یک پلیمریزاسیون ۲۴ ساعته کاهش می‌یابد.[۱۶]

در سنتز پلیمر ورقه‌ای شده توسط نانوکامپوزیت گرافیت به وسیله پلیمریزاسیون مینی امولسیونی و استفاده از گرافن عامل‌دار به این نتیجه رسیدند که با عامل‌دار کردن گرافن به وسیله AMPS (۲- اکریل آمید -۲متیل – ۱پروپان سولفونیک اسید) می‌توان به گرافن‌هایی با درجه ورقه ورقه شدن بیشتر دست یافت همچنین خواص مکانیکی و حرارتی نیز نسبت به حالت بدون عامل‌داربهبود می‌یابد.[۱۷]

در تحقیقی درباره نانو گرافیت اکساید ورقه‌ای شده در نانوکامپوزیت پلیمر به روش مینی امولسیونی به این نتیجه دست یافتند که با اصلاح‌کردن سطح گرافن به وسیله اکسیژن و همچنین گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل می‌توان به خواص و درجه بهتری از ورقه ورقه شدن دست یافت.[۱۸]

این تحقیق به بررسی پلیمریزاسیون مینی امولسیونی استایرن با نانوذره گرافن اکساید عامل دار شده و تاثیر آن بر تست TEM و TGA میپردازد که برای اولین بار در ایران و خارج از کشور انجام شده است و روش کار به صورت زیر میباشد.

پلیمریزاسیون مینی امولسیونی استایرن :

۸۰ گرم آب مقطر را با ۰.۲ گرم SDS مخلوط کرده، سپس به طور جداگانه 22 cc مونومراستایرن با cc1.3 هگزادکان در ظرف دیگری ترکیب می‌شود. سپس همه‌ی مواد را در یک بشر قرار داده و برای ۲۰ دقیقه سونیکیت می‌شود. بعد از انجام سونیکیت، مواد را درون بالون دو دهانه ریخته و ۰.۲ گرم AIBN اضافه می‌شود، مگنت را درون بالون قرار داده و بالون را درون حمام روغن گذاشته و سپس کندانسور را روی بالون قرار داده و در نهایت بالون را که درون حمام روغن است روی هیتر استیرر قرار داده می‌شود. سیستم را تحت گاز نیتروژن قرار داده و دما روی ۷۰ درجه سانتی گراد تنظیم می‌شود. آب را باز کرده که درون کندانسور جریان پیدا کند و سیستم خنک شود، سپس این سیستم را به مدت ۳ ساعت در این حالت روشن گذاشته تا پلیمریزاسیون انجام شود. سپس سیستم را خاموش و آن را باز کرده و مواد را درون ظرفی دیگر قرار داده تا دمای آن مقداری پایین بیاید، بعد از آن ماده درون آون برای ۱۲ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد قرار داده می‌شود. در نهایت محصول نهایی که از آون خارج می‌شود، پلی‌استایرن خشک شده می‌باشد.

سنتز اکسید گرافن عامل‌دار شده توسط اکتادسیل‌آمین:

۰.۶ گرم اکسید گرافن را پودر کرده، سپس به همراه ۰.۹ گرم اکتادسیل‌آمین در یک بشر آب مقطر مخلوط ریخته، سپس این بشر در دستگاه التراسونیک برای ۳۰ دقیقه در 250 w قرار داده می‌شود. بعد از این که سونیکیت انجام شد مواد را درون بالون یک‌دهانه ریخته، یک مگنت درون بالون قرار داده و سیستم را بطور کامل بسته و دما روی ۹۰ درجه سانتی گراد تنظیم می‌شود، بعد از ۷۲ ساعت سیستم باید خاموش شود. سپس اکسید گرافن‌ها را درون فالکون‌ها ریخته و در دستگاه سانتریفیوژ قرار داده، بعد از انجام یک بار سانتریفیوژ، فالکون‌ها را از دستگاه خارج کرده و مشاهده می‌شود که مواد دو فازی شده است، در نهایت قسمت مایع را جدا کرده و با الکل اکسید گرافن‌ها را باید شستشو داد. (استفاده از الکل برای این است که اکتادسیل آمین‌هایی که با اکسید گرافن واکنش نداده‌اند، شسته شده و خارج شود). سپس دوباره مواد را سونیکت کرده و بعد از

سونیکت کردن بار دیگر سانتریفیوژ را انجام داده، این کار ۳ مرحله انجام می‌شود. در نهایت، اکسید گرافن‌های عامل‌دار شده را درون یک ظرف قرار داده و درون آون خلاء گذاشته تا کاملاً خشک شود.

سنتز نانوکامپوزیت استایرن به همراه اکسید گرافن عامل‌دار شده به روش مینی‌امولسیونی:

از یک روز قبل اکسید گرافن عامل‌دار شده با اکتادسیل‌آمین را درون الکل قرار داده که دیسپرس بهتری انجام شود. بعد از آن اکسید گرافن عامل‌دار شده با اکتادسیل‌آمین و ۲۲ cc مونومر استایرن و ۱/۳ cc هگزادکان با هم ترکیب شد و مواد برای ۲۰ دقیقه سونیکت می‌شود (در زمان سونیکت کردن بشر را درون حمام یخ قرار داده می‌شود). بعد از آن ۸۰ cc آب دیونیزه و SDS را با هم مخلوط کرده و به ترکیب مواد قبلی اضافه می‌شود و دوباره به مدت ۲۰ دقیقه سونیکت انجام می‌گردد. سپس مواد را درون بالون دو دهانه ریخته و AIBN به آن اضافه می‌شود. یک مگنت درون بالون انداخته و سیستم بطور کامل بسته می‌شود و دما روی ۷۰ درجه سانتی گراد تحت اتمسفر نیتروژن تنظیم می‌گردد. بعد از ۳ ساعت سیستم را خاموش کرده و نانوکامپوزیت را درون آون در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت قرار داده می‌شود تا کاملاً خشک گردد.

جدول ۱ مقادیر مواد استفاده شده در سنتز نانوکامپوزیت اکسید گرافن عامل‌دار شده به همراه پلی‌استایرن به روش مینی‌امولسیونی را نشان می‌دهد.

بعد از خشک شدن نمونه ها ، تست های FTIR و XRD روی آنها انجام گرفته شد.

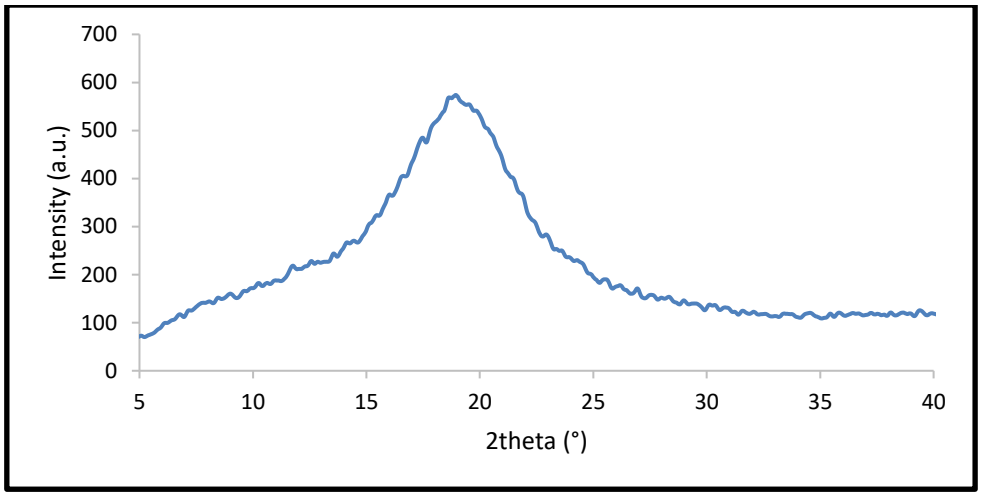
جدول ۱: مقادیر استفاده شده در سنتز نانوکامپوزیت اکسید گرافن عامل‌دار شده به همراه پلی‌استایرن به روش مینی‌امولسیونی

نمونه	(اکسید گرافن - اکتادسیل آمین) GO-ODA [wt%]	مونومر استایرن (cc)	آب دیونیزه (cc)	آغازگر AIBN (gr)	هگزادکان HD (cc)	سدیم دودسیل سولفات SDS (gr)
PS+GO-ODA	0.05%	22	80	0.2	1.3	0.2
PS+GO-ODA	0.1%	22	80	0.2	1.3	0.2
PS+GO-ODA	0.2%	22	80	0.2	1.3	0.2
PS+GO-ODA	0.4%	22	80	0.25	1.3	0.3

PS+GO-ODA	0.8%	22	80	0.25	1.3	0.4

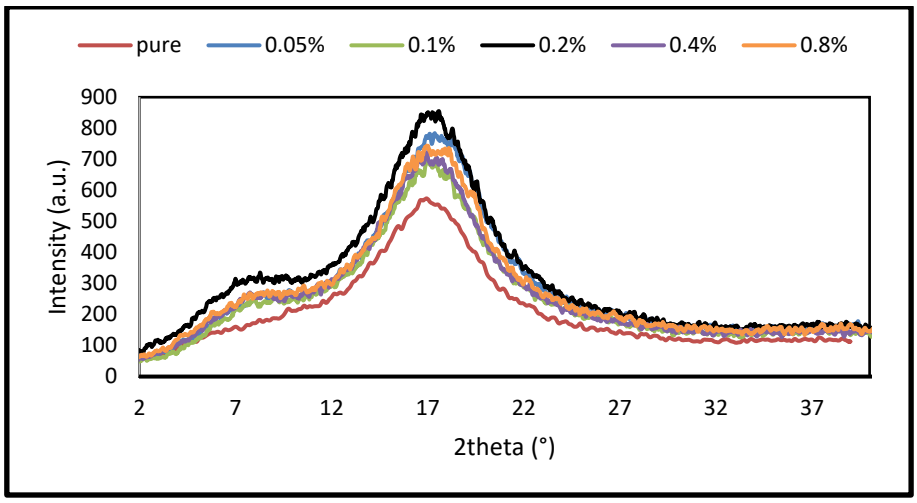
نتایج آزمون پراش پرتو X (XRD):

شکل ۵ طیف XRD مربوط به پلی استایرن را نشان می‌دهد.



شکل ۵- طیف XRD پلی استایرن خالص

همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌گردد، یک پیک در ناحیه ۱۷° برای همه‌ی پلیمرها وجود دارد که ناشی از برهمکنش واندروالسی زنجیرهای پلیمری است. افزودن اکسید گرافن اصلاح شده به نانوکامپوزیت باعث می‌گردد که یک پیک نیز در ناحیه ۷° مشاهده گردد که ناشی از وجود اکسید گرافن اصلاح شده می‌باشد. در تمام نمودارها تقریبا ناحیه ۷° مربوط به اکسید گرافن اصلاح شده و ناحیه ۱۷° مربوط به نانوکامپوزیت است.



شکل ۵- طیف **XRD** اکسید گرافن اصلاح شده با درصدهای مختلف در ماتریس پلی استایرن

اگر بخواهیم در مورد فاصله بین صفحه‌ای صحبت کنیم، در نمونه خالص پلی استایرن نمی‌توان در مورد فاصله بین صفحه‌ای صحبت کرد چون فاصله بین صفحه‌ای درمورد نانوهای صفحه‌ای مثل clay و گرافن که از همدیگر باز می‌شوند معنی دارد و قابل بحث می‌باشد. با توجه به جدول ۲ با افزودن اکسید گرافن اصلاح شده به پلیمر استایرن، تغییرات قابل توجهی در (θ2) سیستم ظاهر شد.

با افزایش درصد اکسید گرافن اصلاح شده از ۰.۰۵٪ تا ۰.۸٪، تغییرات (θ2) تقریبا ناچیز می‌باشد اما این تغییرات ناچیز با کاهش (θ2) همراه است که بیانگر فاصله بین صفحات اکسید گرافن اصلاح شده (ODA-GO) بوده و پلیمر توانسته بین آنها نفوذ کند.

جدول ۲ : تغییرات (θ۲) در نانوکامپوزیت تهیه شده با تغییر درصد اکسید گرافن عامل‌دار شده

نمونه	GO-ODA [wt%] (اکسید گرافن - اکتادسیل آمین)	2θ [deg]
PS+GO-ODA	0.05%	6.98

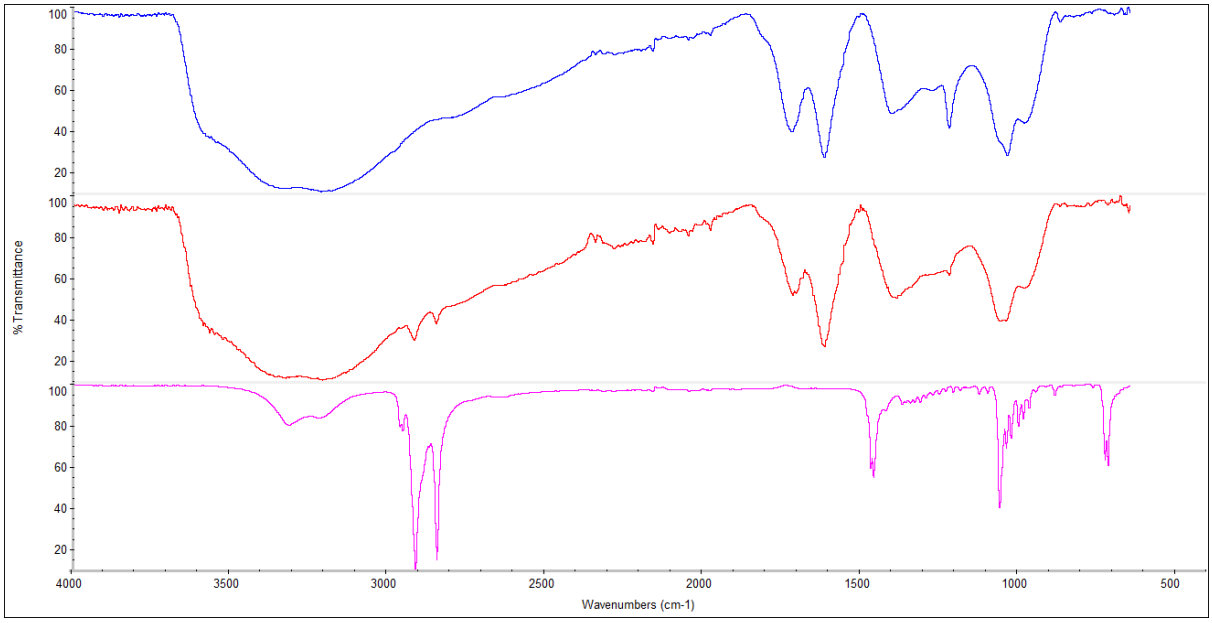
PS+GO-ODA	0.1%	6.87
PS+GO-ODA	0.2%	6.42
PS+GO-ODA	0.4%	6.36
PS+GO-ODA	0.8%	6.27

بطور کلی می‌توانیم بگوییم با افزایش درصد اکسید گرافن اصلاح شده، فاصله بین صفحات بیشتر شده زیرا راحت‌تر در سیستم باز شده است، یعنی اینکه پلی استایرن در بین صفحات قرار گرفته و intercalation آن را بهتر کرده است و نشان دهنده‌ی این است که دیسپرسیون خوبی داشته که می‌تواند به مسائل مختلفی مانند غلظت ربط داشته باشد، به عنوان مثال وقتی غلظت را بیشتر می‌کنیم، ویسکوزیته افزایش می‌یابد که ویسکوزیته، برش را خوب کنترل می‌کند، بنابراین دیسپرسیون بهتر می‌شود. [۱۹]

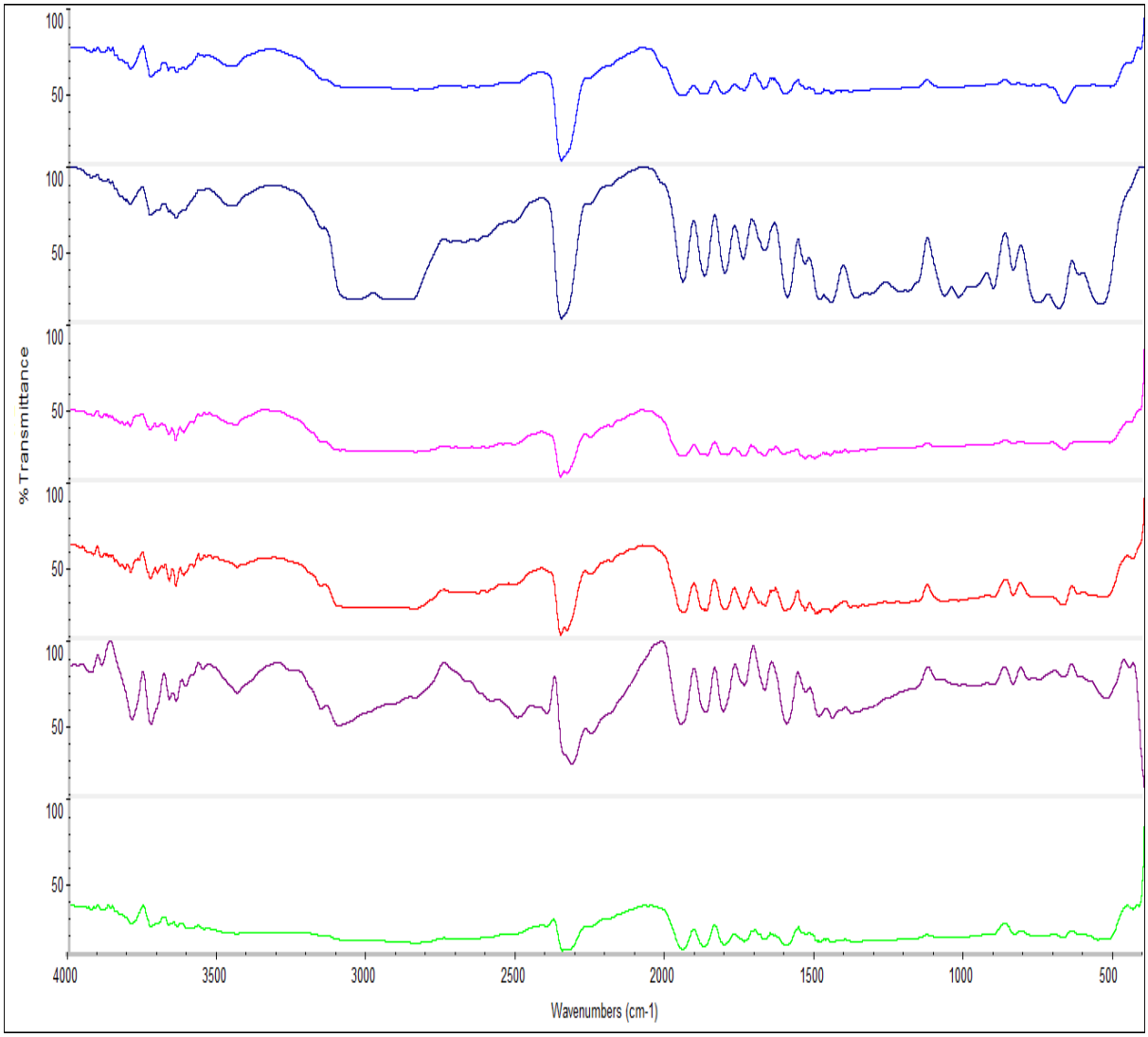
نتایج آزمون طیف سنجی مادون قرمز FT-IR:

به منظور بررسی تاثیر اکسید گرافن اصلاح شده بر ساختار شیمیایی استایرن و نحوه اثرگذاری آن از آزمون FT-IR استفاده شد. طیف انتقالی نمونه‌های تهیه شده در شکل ۷ نشان داده شده است.

همان گونه که در شکل ۶ مشاهده میشود، وجود پیک‌های جدید در $2919\ cm^{-1}$ و $2848\ cm^{-1}$ که نتیجه‌ی آن پیوند C-H از زنجیرهای اکتادسیل آمین بود، تأییدی بر واکنش شیمیایی بین ODA با GO داشت که تمامی پیک‌های ذکر شده در شکل ۷ نیز بیانگر وجود اکسید گرافن اصلاح شده در پلی استایرن است.



شکل ۶: طیف انتقالی FT-IR در الف) اکسید گرافن، ب) اکسید گرافن اصلاح شده با اکتادسیل آمین، ج) اکتادسیل آمین



شکل ۷- طیف انتقالی FT-IR در نمونه‌های تهیه شده

با مشاهده شکل ۷ متوجه می‌شویم که شدت پیک‌ها بسیار کاهش یافته است اما وجود پیک‌های مربوط به اکسید گرافن اصلاح شده (ODA-GO) در پلی استایرن بیانگر واکنش شیمیایی در نانوکامپوزیت سنتز شده است.

نتیجه گیری:

هدف از انجام این تحقیق سنتز نانو کامپوزیت پلی استایرن با اکسید گرافن اصلاح شده بوسیله پلیمریزاسیون مینی امولسیونی برای ارتقاء خواص رئولوژیکی و مکانیکی و حرارتی نانو کامپوزیت تهیه شده، بوده است. طبیعت گرافن به گونه ای است که با پلیمرهای آلی سازگار نیست و تمایل به تراکم صفحات گرافن وجود دارد، تنها راه غلبه بر تراکم و افزایش سازگاری گرافن با ماتریس پلیمری، اصلاح سطحی گرافن از طریق پیوند کووالانسی و غیر کووالانسی است. از این‌رو در این پژوهش از اکتادسیل

آمین به عنوان عامل اصلاح کننده سطح گرافن استفاده شد. خواص مورفولوژیکی و ریزساختار نانوکامپوزیت‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت.

در نتایج حاصل از XRD ، با افزایش درصد اکسید گرافن اصلاح شده، افزایش نسبی فاصله بین صفحات مشاهده شد و پلی استایرن در بین صفحات اکسید گرافن اصلاح شده قرار گرفت و intercalation آن را بهتر کرد.

در طیف FTIR نتایج حاصله تأییدی بر واکنش شیمیایی بین ODA با GO است که در نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با اکسید گرافن عامل‌دار شده، نمایان بود.

پیشنهادات :

۱- سنتز نانو کامپوزیت استایرن – بوتیل اکریلات همراه با اکسید گرافن عامل‌دار شده

۲- بررسی رسانایی الکتریکی با درصدهای بالای اکسید گرافن عامل‌دار شده

۳- عامل‌دار کردن اکسید گرافن با اصلاح کننده‌های دیگر و اثر آن در نانوکامپوزیت

Abstract

The aim of this project is to investigate the rheological, chemical and thermal properties polystyrene nanocomposite with modified graphene oxide by miniemulsion polymerization. For this purpose, the modified graphene oxide (GO) with octadecylamine (ODA) was used in

the synthesis of polystyrene nanocomposite. To ensure the GO-ODA surface modification were used from XRD and FT-IR analysis. ODA groups were on the surface of GO and determined their peaks in the FT-IR test. The d-spacing increase observed in the XRD analysis. Rheometer test were used to study the viscoelastic properties, FT-IR analysis to examine the chemical properties. The results indicate the presence of graphene oxide (GO) modified with octadecylamine (ODA) were improved nanocomposite properties. The d-spacing partial increase in the percentages of modified graphene oxide (GO), intercalation was of better in XRD test. FTIR spectra confirm the results of the chemical reaction between the ODA with GO.

Keywords:
Nanocomposite, polystyrene, Graphene oxide (GO), Octadecylamine (ODA), Miniemulsion

منابع:

[1] Nano technology
[2] Nano technology Emulsion Polymerization
[3]:Miniemulsion Polymerization Technology
[4]:Asua, J. M. (2014). Challenges for industrialization of miniemulsion polymerization. *Progress in Polymer Science*, *39*(10), 1797-1826.
[5] ASM Handbook Vol. 21,*Composites*, ASM International, 2001
[6] Bala'zsi, Z. Ko'nya, F. We'ber, L. P. Biro' and P. Arato', "preparation and characterization of carbon nanotube reinfarced silicon nitride composites", Mater. Sci. Eng:C, 23 (2003) 1133
[7] H. Fischer,. "polymer nanocomposites fundamental research to specific applications". Mater. Sci. Eng:C, 23 (2002) 763.
[8] http://www.ircomas.org/persian/?_extension=comContent->comNews->display_item&_template=page&id=4142
[9]HTTP://NEWS.IMIDRO.ORG/FA/MAGAZINES=NO.323/CATEGORIES=7/NEWS=9867/PRINT.ASPX
[10] www.petronet.ir
[11] *Brodie, B. C. (۱۸۵۹).* "On the Atomic Weight of Graphite". *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* ۱۴۹: ۲۴۹. doi:۱۰.۱۰۹۸/rstl.۱۸۵۹.۰۰۱۳. JSTOR ۱۰۸۶۹۹.
[12] Chen, D., Tang, L., Li, J., "Graphene-Based Materials in Electrochemistry", Chemical Soceity Review, Vol.39, pp.3157–3180)2010).
[13] www.nano club.ir
[14] www.acsnano.org
[15]nanolab.ir
[16] Zhou, Juan, et al. "Synthesis of SiO2/poly (styrene-co-butyl acrylate) nanocomposite microspheres via miniemulsion polymerization." Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 44.10 (2006).

[17] Karla I. García-Chávezª"Morphology and thermal properties of clay/PMMA nanocomposites obtained by miniemulsion polymerization"
micron Volume 49, June 2013, Pages 21–27
[18] Zhang, Gui-Jun, et al. "Preparation and characterization of poly (MMA–BA)/nano-ATO hybrid latex via miniemulsion polymerization." Journal of coatings technology and research 8.4 (2011): 505-511.
[19] Hussein M. Etmimi, Ronald D. Sanderson. “New Approach to the Synthesis of Exfoliated Polymer/Graphite Nanocomposites by Miniemulsion Polymerization Using .Functionalized Graphene”. Macromolecules 2011, 44, 8504–8515