

Preparation and Characterization of Hyperbranched Polystyrene Nanocomposite Synthesized by Living Radical Polymerization and Solution Intercalation Method

Mojtaba Abbasian^{1*}, Asghar Fathi¹, Ali Akbar Entezami², and Mehdi Jaymand¹

1. Department of Basic Science, Payame Noor University, P.O. Box: 19395-3697, Tehran, Iran

2. Polymer Chemistry Group, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz-51666-16471, Iran

Received 16 March 2011, accepted 6 February 2012

ABSTRACT

A copolymer of styrene and methyl styrene was synthesized by nitroxide - mediated “living” free radical polymerization (NMP). N-Bromosuccinimide was used as a brominating agent to obtain a copolymer with bromine as its end group. This brominated copolymer was used as macro initiators for atom transfer radical polymerization (ATRP). Chemical modification of the clay and transformation of this inorganic material to an organophilic clay was carried out by cation exchange reaction between the clay and hexadecyl trimethyl ammonium chloride salt in deionized water by mechanical stirring. Preparation of nanocomposite was carried out by solution intercalation method. The structures of the terpolymer and other compounds were investigated by ¹H NMR, GPC, FTIR, SEM, TEM and XRD methods and their thermal stability was examined by TGA analyses.

Key Words:

polystyrene,
polymethyl methacrylate,
ATRP,
Laponite RD,
nanocomposite.

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m_abbasian@pnu.ac.ir

تهیه نانوکامپوزیت پلی استیرن پرشاخه با پلیمر شدن رادیکالی زنده و روش بین لایه‌ای شدن در محلول و شناسایی آن

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و چهارم، شماره ۶،
صفحه ۴۴۳-۴۳۳، ۱۳۹۰
ISSN: 1016-3255

مجتبی عباسیان^{۱*}، اصغر فتحی^۱، علی اکبر انتظامی^۲، مهدی جای مند^۱

۱- تهران، دانشگاه پیام نور، دانشکده علوم، صندوق پستی ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵

۲- تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، گروه شیمی پلیمر، کد پستی ۱۶۴۷۱-۵۱۶۶۶

دریافت: ۸۹/۱۲/۲۵، پذیرش: ۹۰/۱۱/۱۷

چکیده

در پژوهش حاضر، کوپلیمری از استیرن و متیل استیرن با پلیمر شدن رادیکالی آزاد زنده با استفاده از حد واسط نیتروکسیدی (NMP) تهیه شد. برای به دست آوردن کوپلیمری با گروه انتهایی برم، از N-برموسوکسینیمید استفاده شد. این کوپلیمر با گروه انتهایی برم به عنوان درشت‌آغازگر برای پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) استفاده شده است، اصلاح شیمیایی سطح خاکرس و تبدیل این ماده معدنی به ماده‌ای آب‌گریز، با واکنش تبادل کاتیونی بین خاکرس و هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم کلرید در آب یون‌زدوده با هم‌زدن مکانیکی انجام شد. نانوکامپوزیت به روش بین‌لایه‌ای شدن در محلول تهیه شد. ساختار ترپلیمر و سایر ترکیب‌ها به کمک آزمون‌های SEM، TEM، XRD، GPC، ¹H NMR و FTIR و پایداری گرمایی آنها نیز با آزمون TGA بررسی شد.

واژه‌های کلیدی

پلی استیرن،
پلی‌متیل متاکریلات، ATRP،
لاپونیت RD،
نانوکامپوزیت

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
m_abbasian@pnu.ac.ir

مقدمه

در سالیان اخیر نانوکامپوزیت‌های پلیمر - خاک‌رس به علت وجود خاک‌رس معدنی با خواص گرمایی و مکانیکی زیاد به همراه پلیمر آلی با خواص کشسانی زیاد در یک ماده، توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده‌اند. نانوکامپوزیت‌ها نسبت به سایر مواد کامپوزیتی، به دلیل تغییر در ترکیب و ساختار مواد که از مقیاس نانومتر و ارایه خواص ویژه و بی‌نظیر ناشی شده است، پیشرفت‌های قابل توجهی داشته‌اند. نانوکامپوزیت‌ها، کاربردهای گسترده‌ای را در صنایع مختلف به خود اختصاص داده‌اند که از آن جمله می‌توان به کاربرد این ترکیبات در صنایع الکترونیکی و الکتریکی، خودروسازی، هوافضا، تولید لوازم خانگی، فیلم‌های بسته‌بندی نایلونی، بطری‌های نگه‌داری مواد نوشیدنی، لوله‌های پلیمری، پوشش کابل و سیم اشاره کرد [۱،۲].

اکسیدهای منیزیم، مولیبدن، تیتانیم، روی و خاک‌رس از جمله پرکننده‌هایی هستند که در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری استفاده می‌شوند. یکی از مهم‌ترین این پرکننده‌ها، خاک‌رس است که به طور گسترده در ساختار نانوکامپوزیت‌ها به کار می‌رود. خواص منحصر به فرد خاک‌های رس باعث شده تا در ساختار نانوکامپوزیت‌ها قرار گیرند. این خواص به طور عمده ناشی از ویژگی‌های مربوط به ساختار بلوری و شرایط فیزیکی - شیمیایی خاک‌رس است [۳-۵]. افزودن مقداری اندک (حدود ۵٪ وزنی) از نانومواد خاک‌رس به زمینه پلیمری سبب بهبود قابل ملاحظه در برخی از خواص آن می‌شود. از خاک‌های رس بسیار مشهور که کارایی بسیار زیادی در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری دارند، می‌توان به لاپونیت اشاره کرد. به دلیل خواص ویژه لاپونیت از جمله نیروهای الکتروستاتیکی بسیار قوی بین لایه‌های سیلیکاتی، فضای بین لایه‌ای کم و آب‌دوستی شدید، این ماده کمتر توسط دانشمندان علم پلیمر مورد توجه قرار گرفته و کارهای محدودی روی آن انجام شده است [۶]. به دلیل چگالی زیاد بارهای الکتریکی بین لایه‌های سیلیکاتی لاپونیت، واکنش‌پذیری شدید بین این لایه‌ها وجود دارد که این امر به عنوان مشخصه بارز این ماده در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری به شمار می‌رود و باعث می‌شود ساختار پلیمرها به سمت حالت‌های ورقه‌ای و بین‌لایه‌ای تمایل پیدا کند [۷]. لاپونیت RD (Laponite RD) سیلیکات لایه‌ای سنتزی و یک افزودنی خاص است که کارایی و خواص گروه گسترده‌ای از تولیدات صنعتی و فراورده‌های مصرفی را بهبود می‌بخشد.

در علم پلیمر، از سه روش بین‌لایه‌ای شدن در محلول (solution intercalation)، بین‌لایه‌ای شدن در حالت مذاب

(melt intercalation) و پلیمر شدن درجا (in situ polymerization) به طور عمده برای سنتز نانوکامپوزیت‌های پلیمری استفاده می‌شود. در این سه روش تهیه نانوکامپوزیت، سه نوع ساختار امتزاج‌ناپذیر، بین‌لایه‌ای و ورقه‌ای به دست می‌آید. در ساختار امتزاج‌ناپذیر فاصله بین لایه‌های سیلیکات تغییر چندانی نمی‌کند و نظم بین لایه‌ها حفظ می‌شود. در ساختار بین‌لایه‌ای، لایه‌های سیلیکات تا حدودی از هم فاصله می‌گیرند، ولی نظم بین لایه‌ها هنوز تا حدود زیادی برقرار است. در ساختار ورقه‌ای، لایه‌های سیلیکات به طور کامل از هم فاصله می‌گیرند (بیش از ۸ nm) و نظم بین لایه‌ها به طور کامل از بین رفته و این لایه‌ها به شکل نامنظم در زمینه پلیمر پراکنده می‌شوند [۸]. در سالیان اخیر، مطالعه پلیمر شدن رادیکالی باعث ایجاد تحولی بزرگ در امکان‌ات سنتزی و نیز در درک ساز و کار واکنش‌ها شده است. روش‌های پلیمر شدن رادیکالی متداول دارای نقصی بسیار مهم در تهیه پلیمرهای با ساختار مشخص هستند که به تمایل طبیعی زنجیرهای در حال رشد برای انجام واکنش‌های اختتام و انتقال مربوط است. تهیه درشت‌مولکول‌هایی با ساختار مشخص و تعریف شده، باید در شرایط پلیمر شدن زنده یا کنترل شده انجام شود. پلیمر شدن زنده پلیمر شدنی است که متحمل مرحله اختتام نمی‌شود. از جمله پلیمر شدن‌های کنترل شده می‌توان به پلیمر شدن زنده رادیکالی با حدواسط نیتروکسید (NMP) و پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) اشاره کرد [۹-۱۳].

در پلیمر شدن رادیکالی با حدواسط نیتروکسید، نیتروکسیدهایی مانند TEMPO، با بدنه اصلی پلیمر پیوند تشکیل می‌دهند. پیوند نیتروکسیدی ایجاد شده با عواملی مانند نور یا گرما شکسته می‌شود و رادیکال‌های پایدار ایجاد می‌کند. این رادیکال‌های پایدار در مجاورت مونومرهایی مانند استیرن پلیمر شدن کنترل شده را فراهم می‌آورند. این واکنش‌ها برگشت‌پذیرند و می‌توانند مجدداً رادیکال پلیمری ایجاد کنند [۱۴]. پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم شیوه دیگری از پلیمر شدن زنده رادیکالی است که اساس آن بر پایه کاتالیزور است. بدین ترتیب که شکست برگشت‌پذیر پیوند کووالانسی در گونه‌های خوابیده (فعال غیرپویا) از راه فرایند اکسایش - کاهش انجام می‌شود. انتقال اتم بین رادیکال‌های در حال رشد و کاتالیزور، مرحله کلیدی در کنترل پلیمر شدن است. این فرایند، با استفاده از هالیدهای Cu، Ru، Fe و سایر مشتقات فلزات واسطه کاتالیز می‌شود [۱۵، ۱۶]. کوپلیمرهای استیرن - متیل متاکریلات به دلیل داشتن خواص فیزیکی مناسب و واکنش‌پذیری خوب، به طور گسترده در زمینه‌های معماری، خودروسازی، صنایع حمل و نقل فضایی و ریلی، صنایع رنگ، چسب، موم و روکش استفاده می‌شوند [۱۷].

خواص گرمایی نمونه‌ها به وسیله گرماسنج پویشی تفاضلی اندازه‌گیری شد. کالیبره کردن دستگاه با ایندیم و نقره انجام شد. از ظرف آلومینیمی خالی به عنوان مرجع و جو نیتروژن استفاده شد. نمونه با وزن تقریبی ۰/۳ g با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min در گستره دمایی ۳۰ تا ۲۵۰°C پویش شدند. از روی دمانگاشت به دست آمده، دماهای ذوب و انتقال شیشه‌ای معین شد. دمای انتقال شیشه‌ای به عنوان نقطه میانه بین شروع و پایان تغییرات منحنی در جریان گرمایی در نظر گرفته شد.

به منظور مطالعه ریزساختار نانوکامپوزیت و برای تعیین نحوه پراکنش لایه‌های لاپونیت از آزمون پراش پرتو X استفاده شد. برای انجام آزمون، مولد پرتو X در ۴۰ kV و ۴۰ mA تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض پرتو X با طول موج ۰/۱۵۳۹ nm قرار گرفتند. پرتوهای بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده زاویه ۲۰ برابر ۲۰-۱ جمع‌آوری و نمودارهای مربوط به شدت بازتابش آنها رسم شد. سرعت انجام آزمون ۱°/min و اندازه گام‌ها ۰/۰۵° بود.

دستگاه فراصوت مدل HD3200 با کاونده TT13 ساخت کشور آلمان به کار گرفته شد. رنگ‌نگار ژل تراوا (GPC) مدل Waters C150 ساخت آمریکا برای تعیین وزن مولکولی استفاده شد. وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی پلیمرهای حل شده در THF به وسیله رنگ‌نگار ژل تراوای مجهز به مجموعه ستون‌های التراسیترال ۵۰۰، ۳۱۰ و ۴۱۰ Å و آشکارساز ضریب شکست (RI) معین شدند. برای کالیبره کردن ستون‌ها و به دست آوردن منحنی کالیبره از استانداردهای پلی استیرن با توزیع وزن مولکولی باریک و با وزن‌های مولکولی در محدوده وزن‌های مورد تجزیه استفاده شده است. تتراهیدروفوران به عنوان فاز متحرک با سرعت جریان ۱ mL/min°C استفاده شده است. برای بررسی نحوه پراکنش لایه‌های لاپونیت در ترپلیمر ساخته شده، دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری EM900-Zeiss ساخت آلمان به کار گرفته شده است.

روش‌ها

سنتز کوپلیمر استیرن - پارامتیل استیرن

۱۰ mL از مونومرهای استیرن و پارامتیل استیرن (v/v) (۵۰/۵۰) تازه تقطیرشده و ۰/۱۵ g از آغازگر بنزوییل پراکسید در بالن دو دهانه ۱۰۰ mL کمی به هم زده شد. سپس، ۰/۱۳ g از TEMPO به آن اضافه و سامانه به مدت ۳۰ min، در دمای محیط ضمن هم زدن با آرگون اکسیژن‌زدایی شد. سپس، دما افزایش داده شد و مخلوط به مدت ۴ h در دمای ۹۵°C زیر گاز آرگون بازروانی شد. پس از آن، دمای سامانه به ۱۳۰°C افزایش یافت و مدت ۱۲ h نیز در این

با توجه به خواص عالی نانوکامپوزیت‌ها و هم‌چنین پلیمرهایی با ساختار مشخص، سعی در ادغام این نوع پلیمرشدن شده است و علم جدید نانوکامپوزیت‌های پلیمری به این سمت سوق پیدا کرده است. سنتز نانوکامپوزیت‌های پلیمری با ساختار مشخص با روش پلیمرشدن محلول افق جدیدی را در علم پلیمر ایجاد می‌کند. در کار پژوهشی حاضر، با استفاده از آغازگر TEMPO [۱۸] در مجاورت آغازگر بنزوییل پراکسید و مخلوط مونومرهای استیرن و پارامتیل استیرن، درشت آغازگرهای پلی(استیرن-پارامتیل استیرن) با نسبت ۱ به ۱ از دو مونومر تهیه شد. در مرحله بعد، برم‌دار کردن کوپلیمر حاصل با استفاده از معرف برم‌دارکننده N-برموسوکسینیمید (NBS) انجام شد. با استفاده از پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) و محل‌های فعال ایجاد شده روی پلیمر، کوپلیمر پیوندی متیل متاکریلات روی پلیمر مزبور سنتز شد و در مرحله آخر نانوکامپوزیت تهیه شد. بدین ترتیب که ابتدا نانوذرات لاپونیت RD با اصلاح کننده سطحی هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم کلرید، اصلاح سطحی شد. پس از حصول اطمینان از تحقق این هدف، نانوکامپوزیت به روش بین لایه‌ای شدن در محلول تهیه شد.

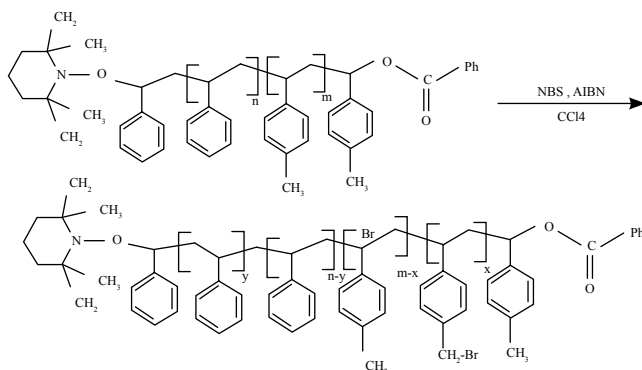
تجربی

مواد

استیرن ۹۹٪ از پتروشیمی تبریز، پارامتیل استیرن ۹۹٪ و متیل متاکریلات ۹۹٪ از شرکت Merck تهیه شد و با استفاده از سدیم سولفات و کلسیم هیدرید خالص خشک و زیر فشار کاهش یافته تقطیر شدند. TEMPO مطابق با ثبت اختراع‌های مختلف و روش‌های تراکم، کاهش و اکسایش تهیه شد [۱۸]. بنزوییل پراکسید (BPO)، N-برموسوکسینیمید (NBS) و آزوبیس ایزو(بوتیرونیتریل) (AIBN) همگی از شرکت Merck خریداری شده و پس از نوبلور کردن مصرف شدند. CuCl نیز از شرکت Fluka تهیه و بدون خالص‌سازی استفاده شد. خاک رس مورد استفاده، لاپونیت RD و هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم کلرید و سایر مواد مورد استفاده از شرکت Merck تهیه و بدون خالص‌سازی استفاده شدند.

دستگاه‌ها

طیف FTIR با استفاده از طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه SHIMADZU مدل 8400S با تهیه قرص KBr ثبت شد. طیف‌های ¹H NMR و ¹³C NMR با استفاده از طیف‌سنج رزونانس مغناطیسی هسته ۴۰۰ MHz Bruker در حلال CDCl₃ ثبت شد.

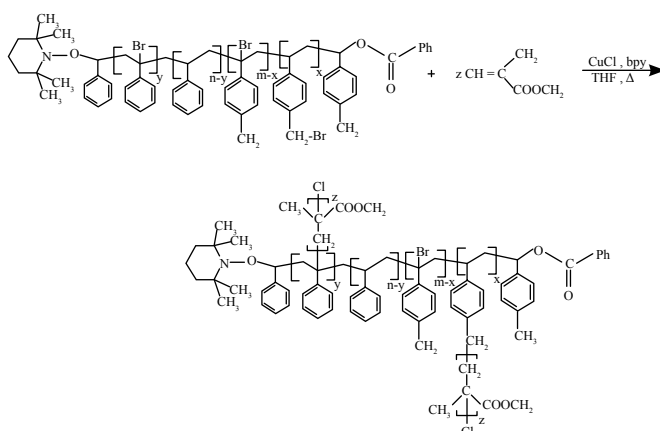


طرح ۲- واکنش برم دار کردن کوپلیمر (استیرین- پارا متیل استیرین).

g ۰/۰۳۸ از CuCl از ۱۷۵/۰ از ۲،۲-بی پیریدین به محیط آزمایش اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۱ h زیر جو خنثی، به هم زده شد. سپس، حدود ۳ mL مونومر متیل متاکریلات به محیط واکنش اضافه و سامانه به مدت ۸ h در حمام روغن و در دمای ۹۰°C بازروانی شد. سپس، مخلوط واکنش داخل مقدار مازاد از محلول متانول اسیدی رسوب داده شد. رسوب به دست آمده، در دمای آزمایشگاه و در حلال خشک شد. در مرحله بعد، با استفاده از ستون آلومینا و حلال تتراهیدروفوران نمونه در حلال حل و با عبور از ستون آلومینا ذرات مس آن زوده شد. سرانجام نمونه مجدداً در متانول اسیدی رسوب داده شد. پلیمر شدن پیوندی متیل متاکریلات روی کوپلیمر برم دار شده (استیرین- پارا متیل استیرین) در طرح ۳ نشان داده شده است.

اصلاح شیمیایی سطحی لاپونیت RD

محلول آبی از هگزادسیل تری متیل آمونیوم کلرید (۰/۱ مولار) به مدت ۲ h در دمای ۵۰°C هم زده شد و به همراه هم زدن شدید قطره قطره روی مخلوط ۱٪wt از لاپونیت RD در آب یون زوده افزوده



طرح ۳- واکنش پلیمر شدن پیوندی پلی متیل متاکریلات روی کوپلیمر برم دار شده استیرین - پارامتیل استیرین.

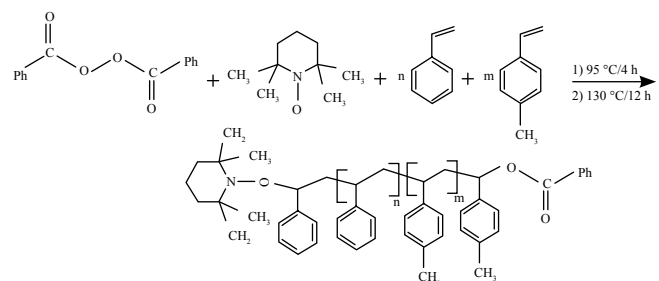
دما بازروانی شد. در مرحله بعد، گرما دادن متوقف و سپس مخلوط واکنش در بشر حاوی متانول سرد رسوب داده شد. پس از خشک شدن رسوب، روی آن کمی تولوئن ریخته شد تا پلیمر در آن حل شود. سپس، محلول پلیمری به آرامی روی متانول سرد اضافه شد تا پلیمر دوباره رسوب کند. سرانجام محصول صاف و خشک شد. تهیه کوپلیمر (استیرین- پارا متیل استیرین) در طرح ۱ نشان داده شده است.

برم دار کردن کوپلیمر (استیرین- پارا متیل استیرین)

در بالن دودهانه دارای هم وزن مغناطیسی، ۳۰ mL کربن تتراکلرید خشک و تازه تقطیر شده، ۰/۴ g از N-برموسوکسینیمید (NBS) و ۰/۲ g آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) ریخته و اندکی به هم زده شد. سپس، محلول پلیمری (۲ g کوپلیمر در ۳۰ mL کربن تتراکلرید) تهیه و به بالن اضافه شد. مخلوط به مدت ۳۰ min با جریان قوی گاز آرگون کاملاً اکسیژن زدایی شد. هم زمان یک حمام روغن تا دمای جوش کربن تتراکلرید گرم و بالن تحت گاز آرگون در آن قرار داده شد و مخلوط واکنش به مدت ۲ h بازروانی شد. مخلوط حاصل محتوی سوکسینیمید تعلیق شده به بشر منتقل و صاف شد و نمونه صاف شده با سدیم تیوسولفات ۰/۱ مولار شسته شد. فاز آلی تغلیظ شده و در متانول مازاد رسوب داده شد. رسوب صاف شده مجدداً در دی کلرومتان حل و دو مرتبه در متانول رسوب داده شد. پلیمر به مدت ۲۴ h در دمای محیط و حلال خشک شد. واکنش برم دار کردن کوپلیمر (استیرین- پارا متیل استیرین) در طرح ۲ نشان داده شده است.

پلیمر شدن پیوندی متیل متاکریلات روی کوپلیمر برم دار شده (استیرین- پارا متیل استیرین)

در بالن دو دهانه زیر جو گاز آرگون، ۱ g از کوپلیمر با گروه انتهایی برم و ۲۵ mL تتراهیدروفوران (THF) خشک ریخته شد. پس از به هم زدن و انحلال کامل کوپلیمر با گروه انتهایی برم در THF،



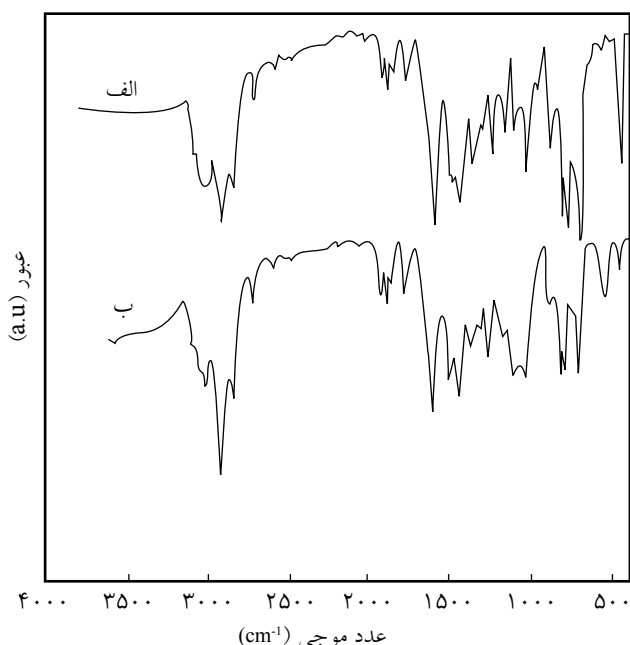
طرح ۱- تهیه کوپلیمر (استیرین- پارا متیل استیرین) به روش NMP با استفاده از مونومرهای استیرین، متیل استیرین و آغازگرهای بنزویل پراکسید و TEMPO.

مولکولی متوسط وزنی (M_w) و عددی (M_n) کوپلیمر به دست آمده، به ترتیب 15858 g/mol و 12911 g/mol و توزیع وزن مولکولی آن (D) $1/22$ است. منحنی رنگ‌نگار ژل تراوای کوپلیمر حاصل به شکل تک‌قله‌ای است. این امر دلیلی است بر این موضوع است که پلیمرشدن کنترل شده انجام شده است. اگر پلیمرشدن به طور کنترل شده نبود، هر یک از مونومرها به طور مستقل شروع به پلیمرشدن کرده و رنگ‌نگار ژل تراوای چندقله‌ای دیده می‌شد.

سنتز کوپلیمر (استیرن - پارامتیل استیرن) برم‌دار شده

شکل ۲ طیف‌های FTIR کوپلیمر (استیرن - پارامتیل استیرن) و کوپلیمر برم‌دار شده را نشان می‌دهد. در طیف FTIR کوپلیمر (استیرن - پارامتیل استیرن) نوارهای جذب پیوندهای دوگانه کربنی حلقه فنیل در 1485 و 1606 cm^{-1} و جذب ارتعاشات خمشی خارج از صفحه پیوند C-H فنیل در 768 و 709 cm^{-1} دیده می‌شوند. جذب C-H آروماتیک و آلیفاتیک در ناحیه $3100-2859 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود. در طیف FTIR مربوط به کوپلیمر برم‌دار شده پیک جدید ظاهر شده مربوط به ارتعاش خمشی پیوند C-Br در ناحیه 557 cm^{-1} مشاهده می‌شود. پیک ظاهر شده در 1100 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند CHBr است.

شکل ۳ طیف $^1\text{H-NMR}$ کوپلیمر (استیرن - پارامتیل استیرن) و کوپلیمر برم‌دار شده را نشان می‌دهد. در طیف مربوط به کوپلیمر (استیرن -



شکل ۲ - طیف FTIR: (الف) کوپلیمر (استیرن - پارامتیل استیرن) و (ب) کوپلیمر (استیرن - پارامتیل استیرن) با گروه انتهایی برم‌دار شده.

شد. تعلیق حاصل به مدت 24 h دیگر در دمای 50°C هم زده شد. سپس به روش مرکزگریزی جداسازی شد و چهار مرتبه با آب یون زدوده و یک مرتبه نیز با اتانول شست و شو داده شده و در دمای 45°C در خلاء خشک شد.

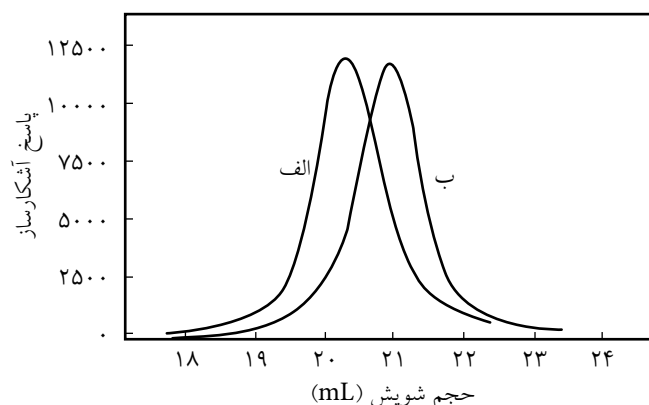
سنتز نانوکامپوزیت متیل متاکریلات پیوند شده روی کوپلیمر استیرن - پارامتیل استیرن لاپونیت RD اصلاح سطحی شده

0.05 g از نانوذرات اصلاح شده و کاملاً پودر شده در 40 mL کربن تتراکلرید خشک در بشر 100 mL ریخته و در دمای محیط به مدت 1 h با هم‌زن مغناطیسی به شدت هم زده شد. برای پراکنش یکنواخت نانوذرات در حلال، تعلیق به مدت 10 min در معرض امواج فراصوت با شدت 80% قرار داده شد. سپس 1 g از تریپلیمر (PS/PMS)-g-PMMA در 40 mL کربن تتراکلرید ریخته شده و با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. تعلیق لاپونیت RD قطره قطره روی محلول پلیمری که به شدت در حال هم‌خوردن بود، اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت 20 h در حال هم‌زدن شدید و در دمای 60°C بازروانی و سرانجام در مقدار مازاد متانول سرد رسوب داده شد.

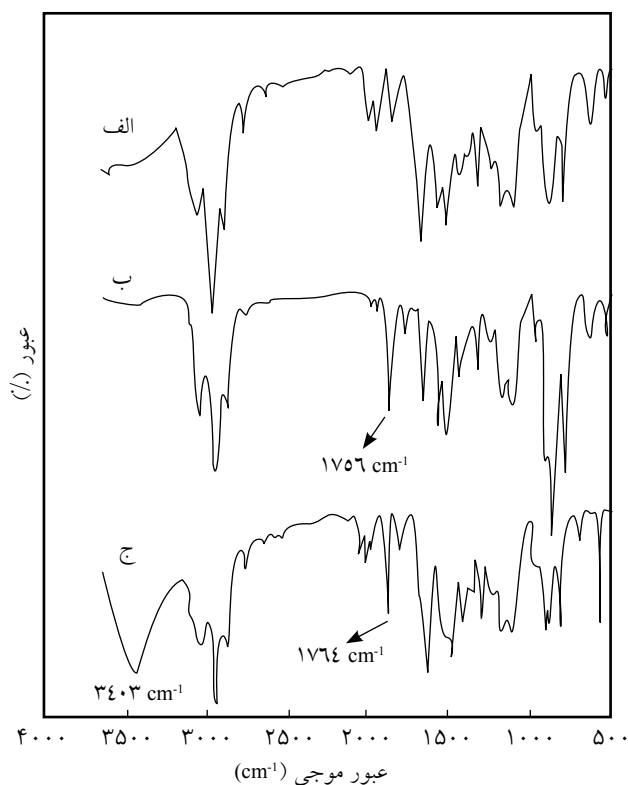
نتایج و بحث

سنتز کوپلیمر استیرن - پارامتیل استیرن به روش NMP

یکی از ویژگی‌های پلیمرشدن رادیکالی زنده توزیع وزن مولکولی باریک است. شکل ۱- الف رنگ‌نگار ژل تراوای کوپلیمر (استیرن - پارامتیل استیرن) تهیه شده با روش NMP را نشان می‌دهد. وزن



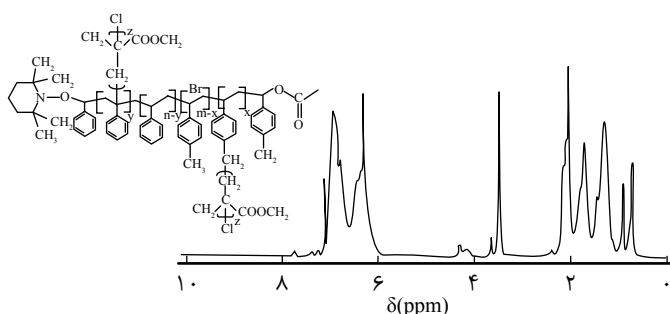
شکل ۱- طیف GPC: (الف) کوپلیمر (استیرن - پارامتیل استیرن) و (ب) تریپلیمر پیوندی پلی متیل متاکریلات روی کوپلیمر (استیرن - پارامتیل استیرن).



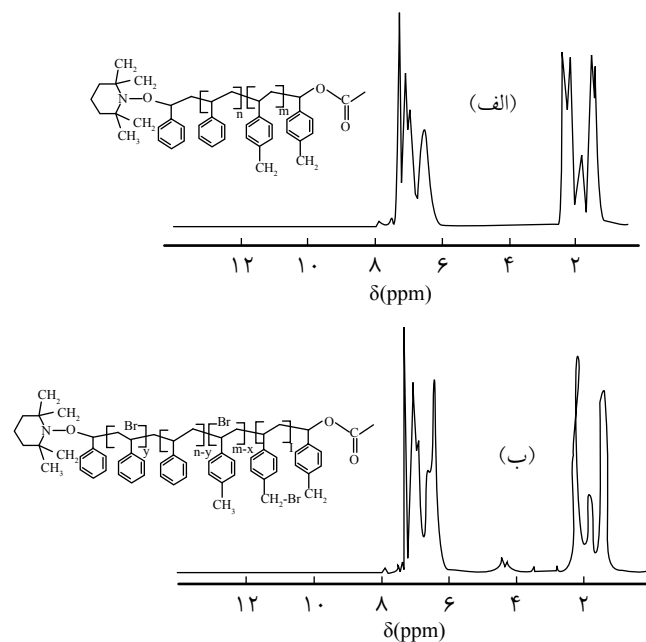
شکل ۴- طیف FTIR: (الف) کوپلیمر برم‌دار شده (استیرن- پارا متیل استیرن)، (ب) ترپلیمر متیل متاکریلات پیوند شده روی کوپلیمر (استیرن - پارا متیل استیرن) و (ج) نانوکامپوزیت پلیمری [PS/PMS)- g - PMMA]/Laponite RD.

شده در می‌آید [۱۹]. واضح است که این واکنش‌ها کنترل شده و زنده‌اند و در انتهای شاخه‌های جانبی پلی متیل متاکریلات اتم‌های کلر موجودند که در صورت وجود شرایط مساعد هم‌چنان قابلیت رشد طول زنجیرها را دارند و می‌توانند مدت‌های طولانی این قابلیت را حفظ کنند.

در طیف FTIR ترپلیمر پلی متیل متاکریلات پیوند شده (شکل ۴)



شکل ۵- طیف ¹H NMR ترپلیمر پیوندی پلی متیل متاکریلات روی کوپلیمر (استیرن- پارا متیل استیرن).



شکل ۳- طیف ¹H NMR: (الف) کوپلیمر (استیرن- پارا متیل استیرن) و (ب) کوپلیمر برم‌دار شده.

پارا متیل استیرن) پیک‌های ظاهر شده در نواحی ۲/۲۸، ۱/۸۶ و ۱/۴۳ ppm به ترتیب مربوط به پروتون‌های CH₂، -CH₃ و CH است. پیک‌های مشاهده شده در ناحیه طیفی ۶/۱۷-۷/۳۷ ppm مربوط به پروتون‌های آروماتیک حلقه‌های بنزنی است. پس از برم‌دار کردن کوپلیمر دو پیک جدید که ناشی از جای‌گزین شدن پروتون‌های بنزیلی با اتم‌های برم است، در طیف ¹H NMR ظاهر شده‌اند. این دو پیک در ناحیه طیفی ۴/۵۷-۴/۱۴ ppm ظاهر شده است. درصد برم‌دار کردن، به روش زیر محاسبه شد:

متیل استیرن و هم‌چنین کوپلیمر برم‌دار شده را نشان می‌دهد. مقدار مول برم‌دار شده به کمک معادله $n(m+n) \times 100$ محاسبه شد. در این معادله پروتون‌های ناحیه آلیفاتیک به شکل $5m+9n$ و پروتون‌های ناحیه آروماتیک به شکل $9m+9n$ نشان داده می‌شود. از محاسبه زیر انتگرال $5m+9n = 145/73$ و $9m+9n = 154/1$ به دست آمد، در نتیجه بازده برم‌دار شدن برابر ۱۱/۶۸٪ بود.

سنتز ترپلیمر پیوندی متیل متاکریلات روی کوپلیمر برم‌دار شده (استیرن- پارا متیل استیرن)

برای فرایندهای ATRP و NMP ساز و کار اختتام برگشت‌پذیر به کار گرفته می‌شود. هنگامی که رادیکال در حال انتشار با عامل کنترل‌کننده زنجیر، برای ایجاد یک زنجیر غیرفعال واکنش می‌دهد، این عامل سبب ایجاد رادیکال پایدار شده و پلیمر شدن به شکل کنترل

جدول ۱- نتایج حاصل از GPC.

شاخص پراکندگی	وزن مولکولی متوسط (g/mol)		دمای واکنش (°C)	زمان واکنش (h)	نمونه
	وزنی	عددی			
۱/۲۲	۱۵۸۵۸	۱۲۹۱۱	۱۳۰	۱۶	کوپلیمر (استیرن- پارا متیل استیرن)
۱/۲۲	۱۵۹۹۶	۱۳۱۱۲	۱۳۰	۱۶	کوپلیمر (استیرن- پارا متیل استیرن)- برم
۱/۳۷	۲۱۷۹۴	۱۵۸۱۰	۹۰	۸	ترپلیمر پیوندی پلی متیل متاکریلات روی کوپلیمر (استیرن-پارا متیل استیرن)

تعداد اتم‌های کربن بیشترند، مانند هگزادسیل تری متیل آمونیم کلرید سود جست تا امکان فاصله گرفتن لایه‌ها از هم مهیا شود و زنجیرهای پلیمری بتوانند در بین لایه‌های لاپونیت نفوذ کنند. شکل ۶ طیف FTIR لاپونیت RD اصلاح نشده و اصلاح شده را نشان می‌دهد. در طیف FTIR لاپونیت RD اصلاح نشده جذب مشاهده شده در ناحیه 656 و 1007 cm^{-1} مربوط به گروه‌های Si-O و پیک‌های ظاهر شده در نواحی 1641 و 3452 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی و کششی گروه‌های هیدروکسیل‌اند. پس از اصلاح (شکل ۶ ب) پیک ظاهر شده در ناحیه 1473 cm^{-1} متعلق به ارتعاشات خمشی گروه‌های متیل اصلاح کننده هگزادسیل تری متیل آمونیم کلرید و جذب ظاهر شده در نواحی 2856 و 2928 cm^{-1} که به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوندهای C-H است و نشانگر وارد شدن اصلاح کننده درون لایه‌های سیلیکات است. با بررسی الگوی پراش پرتو X (XRD) تهیه شده از لاپونیت RD و به کمک مطالعات دیگر معلوم شد که ابعاد و ساختار این خاک رس

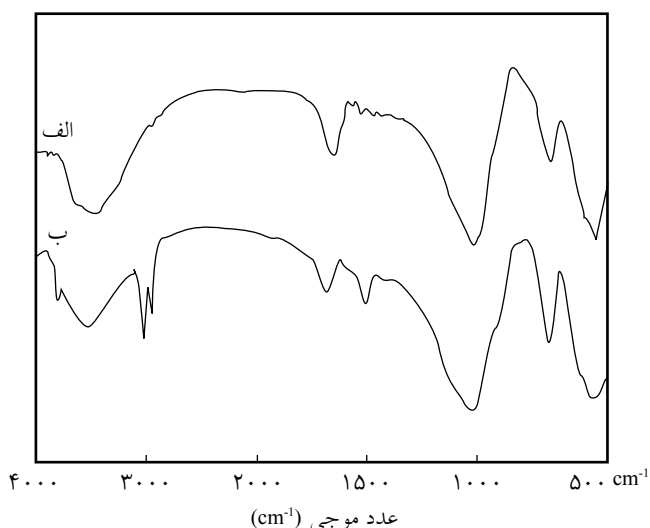
روی کوپلیمر (استیرن- پارا متیل استیرن) در مقایسه با کوپلیمر با گروه انتهایی برم (استیرن - پارا متیل استیرن) پیک شاخص و جدید ظاهر شده در ناحیه 1756 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل در پلی متیل متاکریلات است. با توجه به جابه‌جایی یکسان پیک در مورد C-Cl و C-Br تغییر محسوسی در این دامنه پیک مشاهده نمی‌شود. در طیف $^1\text{H NMR}$ ترپلیمر پلی متیل متاکریلات پیوند شده (شکل ۵) روی کوپلیمر (استیرن- پارا متیل استیرن) پیک‌های ظاهر شده در ناحیه $3/77$ - $3/60$ ppm مربوط به جذب پروتون‌های آلیفاتیک گروه‌های $-\text{OOCCH}_3$ است و نیز پیک‌های مشاهده شده در ناحیه $2/51$ - $0/85$ ppm طیفی پروتون‌های آلیفاتیک گروه‌های متیل و پروتون‌های آلیفاتیک متصل به حلقه‌های بنزنی است. جذب در ناحیه $4/42$ - $4/28$ ppm مربوط به پروتون‌های $-\text{CH}_2\text{Br}$ پیوند نشده با پلی متیل متاکریلات است. جذب مشخص در $6/46$ تا $7/39$ ppm نیز مربوط به پروتون‌های آروماتیک است.

بررسی رنگ‌نگاری ژل تراوای ترپلیمر پیوندی پلی متیل متاکریلات روی کوپلیمر (استیرن- پارا متیل استیرن)

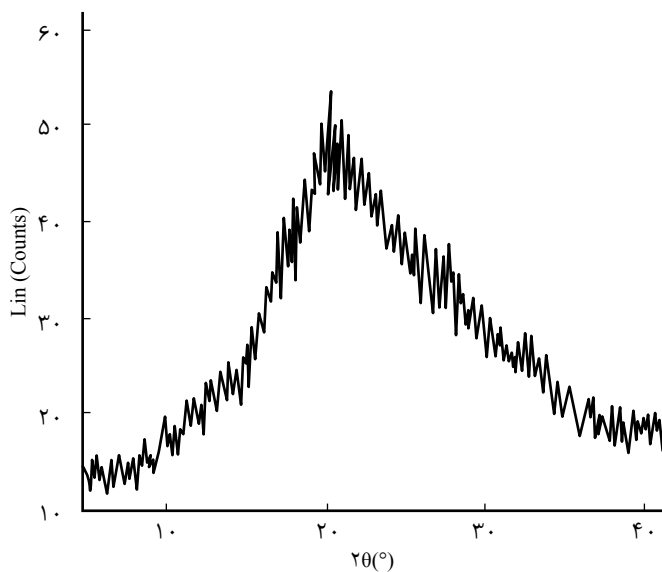
شکل ۱- ب رنگ نگار ژل تراوا را برای ترپلیمر پلی متیل متاکریلات پیوند شده روی کوپلیمر (استیرن- پارا متیل استیرن) نشان می‌دهد. وزن مولکولی متوسط وزنی (M_w) و عددی (M_n) ترپلیمر به دست آمده، به ترتیب 21794 و 15810 و توزیع وزن مولکولی آن (D) $1/37$ است. تک‌قله‌ای بودن رنگ‌نگار ژل تراوایی حاکی از این است که پلی متیل متاکریلات روی کوپلیمر برم دار شده پلی (استیرن- متیل استیرن) پیوند شده است. نتایج حاصل از GPC در جدول ۱ آمده است.

اصلاح سطحی نانوذرات لاپونیت RD

وجود چگالی بار شدید بین لایه‌های لاپونیت، تبدیل کردن این ماده آب دوست را به ماده آب گریز مشکل می‌کند. برای حل این مشکل باید از اصلاح کننده‌های آلی قوی که دارای بار الکتریکی بیشتر و نیز



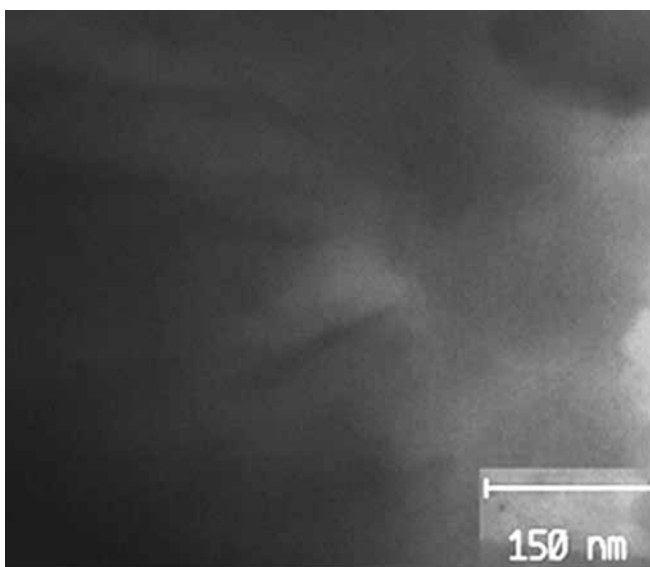
شکل ۶- طیف FTIR لاپونیت RD: (الف) اصلاح نشده و (ب) اصلاح شده.



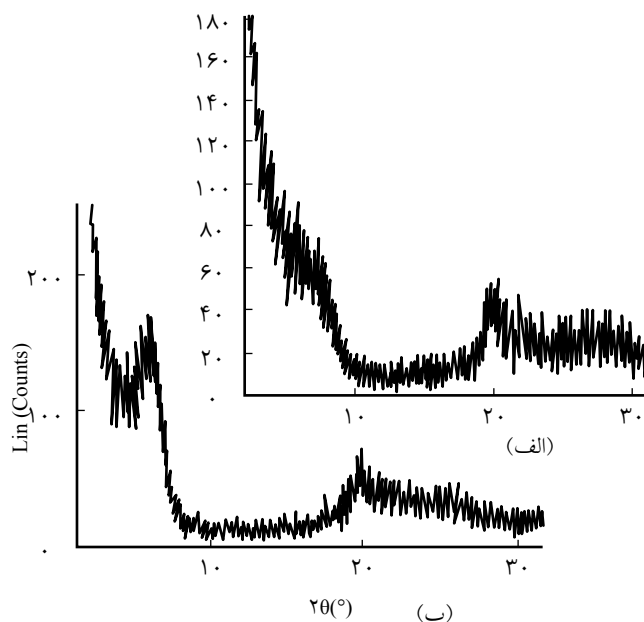
شکل ۸- الگوی XRD نانوکامپوزیت Laponite RD/PMMA-g-PS.

از مقایسه نتایج گرماوزن سنجی (TGA) ترپلیمر پلی متیل متاکریلات پیوند شده روی کوپلیمر (استیرن- پارا متیل استیرن) با نانوکامپوزیت این ترپلیمر، مشخص شد، در ترپلیمر خالص شروع تخریب از دمای 226°C آغاز شد، در حالی که شروع تخریب در نانوکامپوزیت آن از دمای 238°C آغاز شده است. پایداری گرمایی نانوکامپوزیت نسبت به زمینه خالص ترپلیمر در دماهای بیش از 450°C محسوس تر است و نانوکامپوزیت تهیه شده پایداری گرمایی بیشتری را نشان می‌دهد (شکل ۱۰).

نتایج آزمون گرمایی نشان می‌دهد، در دمای 450°C از ترپلیمر حدود ۱۰٪ در محیط باقی مانده است، این در حالی است که در



شکل ۹- عکس TEM نانوکامپوزیت Laponite RD/PMMA-g-PS.



شکل ۷- الگوی XRD لاپونیت RD: (الف) اصلاح شده و (ب) اصلاح نشده.

کاملاً سنتزی مشابه هکتوریت طبیعی از گروه اسمکتیت است. شکل ۷ طیف پخش پرتو X نانوذرات را پیش و پس از اصلاح شدن نشان می‌دهد. در لاپونیت RD اصلاح نشده فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی $1/479 \text{ nm}$ است [$a=3/048 \text{ \AA}$ ($=2 \times d_{111}$), $C=23/41 \text{ \AA}$ ($=3 \times d_{001}$)] پس از اصلاح در اثر وارد شدن یون آلکیل آمونیوم بین لایه‌های سیلیکات فاصله بین این لایه‌ها به $1/488 \text{ nm}$ افزایش یافت.

سنتز نانوکامپوزیت

طیف FTIR نانوکامپوزیت تهیه شده (شکل ۴-ج)، به طور عمده جذب مربوط به ترپلیمر را نشان می‌دهد. از پیک‌های شاخص این طیف می‌توان به جذب گروه کربونیل در 1764 cm^{-1} و جذب گروه‌های هیدروکسیل موجود در نانوذرات لاپونیت RD اشاره کرد که در ناحیه 3403 cm^{-1} ظاهر شده‌اند.

از بررسی الگوهای XRD لاپونیت RD اصلاح شده و نانوکامپوزیت پلیمری سنتز شده مشخص می‌شود، پیک‌هایی که در لاپونیت اصلاح شده در ناحیه 2θ برابر 6° ظاهر شده بود (شکل ۸)، در طیف XRD نانوکامپوزیت کاملاً ناپدید شده است. بنابراین، زنجیرهای پلیمری توانسته‌اند در بین لایه‌های خاک‌رس نفوذ کرده و آنها را متلاشی کنند. [۲۰]. عکس TEM نانوکامپوزیت تشکیل شده نشان می‌دهد (شکل ۹) نانوذرات لاپونیت با اندازه ذرات تقریباً 1 nm به خوبی در ماتریس پلیمر پخش می‌شوند. این نتایج با نتایج به دست آمده از طیف‌های XRD مطابقت خوبی را نشان می‌دهد.

نانوکامپوزیت تهیه شده نشان می‌دهد (شکل ۱۱)، ذرات لاپونیت در ماتریس پلیمر پخش شده‌اند. توده‌های سفید موجود در بستر پلیمر، لاپونیت‌های موجود است که تقریباً با نظم خاصی در سرتاسر پلیمر پخش شده‌اند.

نتیجه‌گیری

ابتدا کوپلیمر استیرن- پارا متیل استیرن با روش NMP سنتز شد. سپس، کوپلیمر حاصل با استفاده از معرف N- برموسوکسینیمید برم‌دار شد. کوپلیمر با گروه انتهایی برم می‌تواند به عنوان درشت آغازگر برای انجام پلیمرشدن با روش ATRP عمل کرده و مونومر متیل متاکریلات را در مجاورت لیگاند ۲،۲- بی‌پیریدین و کاتالیزور مس کلرید پلیمر کند. کوپلیمر با گروه انتهایی برم با طیف‌سنجی FTIR و $^1\text{H NMR}$ شناسایی شد. طیف‌سنجی FTIR و $^1\text{H NMR}$ پیوند پلی‌متیل متاکریلات را روی کوپلیمر استیرن- پارامتیل استیرن اثبات کرد. در ادامه نانوذرات لاپونیت RD با استفاده از هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم کلرید اصلاح سطحی شد. برای تهیه نانو کامپوزیت $[(\text{PS}/\text{PMS})-g-\text{PMMA}]/\text{Laponite RD}$ از روش ترکیب کردن در فاز محلول استفاده شد. آزمون XRD و تصاویر TEM ساختار بین بین‌لایه‌ای و ورقه‌ای را برای نانوکامپوزیت تهیه شده نشان می‌دهد. نتایج TGA پایداری گرمایی بیشتر را برای نانوکامپوزیت در مقایسه با زمینه خالص ترپلیمر نشان داد.

قدردانی

از دانشگاه پیام نور مرکز تبریز و بنیاد ملی نخبگان ایران برای فراهم آوردن امکانات لازم برای اجرای این طرح پژوهشی و نیز پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، دانشگاه تبریز و دانشگاه صنعتی سهند تبریز برای ثبت طیف‌ها تشکر و قدردانی می‌شود.

اختصارات

PMSt پلی متیل استیرن

PSt پلی استیرن

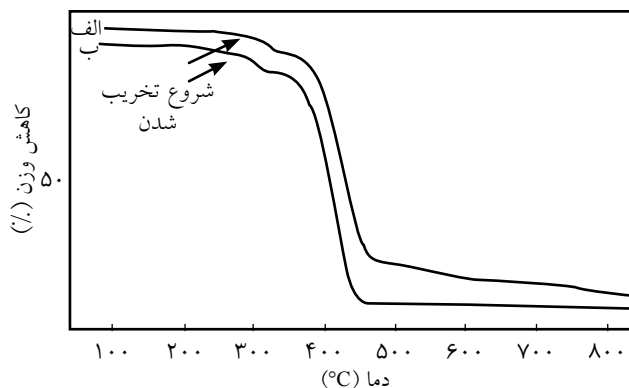
TEMPO ۲، ۶، ۶- تترا متیل پی‌پیریدیلوکسیل

NMP پلیمرشدن رادیکالی زنده با حد واسط نیتروکسید

ATRP پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم

NBS N- برموسوکسینیمید

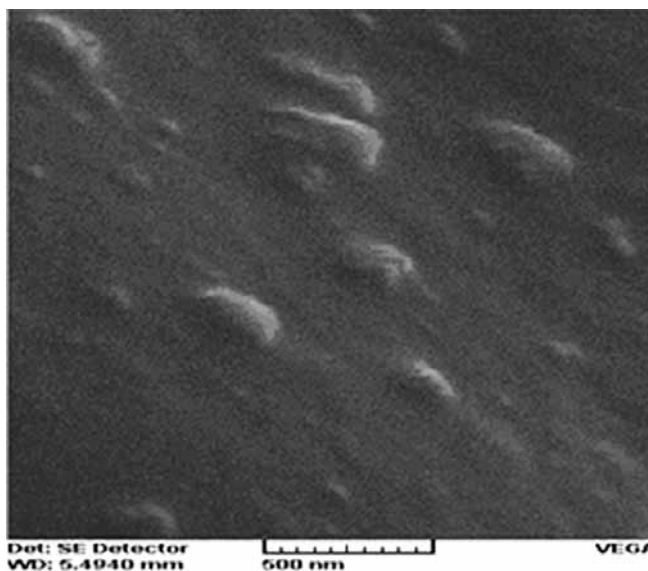
AIBN ۲، ۲- آزو بیس (ایزوبوتیرونیتریل)



شکل ۱۰- دمانگاشت DSC: (الف) ترپلیمر $(\text{PS}/\text{PMS})-g-\text{PMMA}$ و (ب) نانوکامپوزیت $[(\text{PS}/\text{PMS})-g-\text{PMMA}]/\text{Laponite RD}$.

این دما در حدود ۲۵٪ پلیمر بدون تخریب باقی مانده است. سرعت تخریب ترپلیمر خیلی سریع‌تر از نانوکامپوزیت مربوط است و تخریب نانوکامپوزیت آرام‌تر و با شیب کندتری انجام می‌شود. شایان ذکر است، در ابتدای نمودار تخریب، حلال‌های باقی مانده در ترپلیمر و نانوکامپوزیت تخریب می‌شوند و به دلیل نیروهای ایجاد شده بین لایه‌های لاپونیت و پلیمر، عمل تخریب نانوکامپوزیت نیازمند انرژی بیشتری است.

کارایی نانوکامپوزیت‌های پلیمری به شکل‌شناسی آنها وابسته است، نتایج پژوهش‌های بسیار گسترده، پژوهشگران را به کنترل شکل‌شناسی ذرات رهنمون کرده و روشن ساخته است که شکل‌شناسی تحت تأثیر عوامل زیادی مانند نوع مونومرها، نوع حلال و روش پلیمرشدن قرار دارد. از روش‌های مطالعه شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌ها بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) است. تصویر SEM



شکل ۱۱- تصویر SEM نانوکامپوزیت $[(\text{PS}/\text{PMS})-g-\text{PMMA}]/\text{Laponite RD}$.

مراجع

- Suprakas S.R. and Mosto B., Biodegradable Polymers and their Layered Silicate Nanocomposites, *Greening the 21st Century Materials World Progress in Materials Science*, **50**, 962–1079, 2005.
- Roghani-Mamaqani H., Najafi M., Haddadi-Asl V., and Salami-Kalajahi M., Preparation of Polystyrene Nanocomposite by In Situ Atom Transfer Radical Polymerization: Study of Polymerization Kinetics in the Presence of Clay, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In persian)*, **22**, 261-272, 2009.
- Celik M. and Onal M., Intercalated Polyaniline/Na-montmorillonite Nanocomposites via Oxidative Polymerization, *J. Polym. Res.*, **14**, 313–317, 2007.
- Chiu F.C. and Chu P.H., Characterization of Solution-Mixed Polypropylene/Clay Nanocomposites without Compatibilizers, *J. Polym. Res.*, **13**, 73–78, 2006.
- Kong Q., Lv R., and Zhang S., Flame Retardant and the Degradation Mechanism of High Impact Polystyrene/Fe-Montmorillonite Nanocomposites, *J. Polym. Res.*, **15**, 453–458, 2008.
- Leroux F. and Basse J.P., Polymer Interleaved Layered Double Hydroxide: A New Emerging Class of Nanocomposites, *Chem. Mater.*, **13**, 3507-3515, 2001.
- Chen W. and Qu B.J., LLDPE/ZnAl LDH-Exfoliated Nanocomposites: Effects of Nanolayers on Thermal and Mechanical Properties, *J. Mater. Chem.*, **14**, 1705-1710, 2004.
- Ahmadian-Alam L., Haddadi-Asl V., Roghani-Mamaqani H., Hatami L., and Salami-Kalajahi M., Preparation of Polystyrene Nanocomposite by In Situ Atom Transfer Radical Polymerization: Study of Polymerization Kinetics in the Presence of Clay, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **24**, 101-112, 2011.
- Abbasian M., and Esmaceli Shoja Bonab S., Nitroxide Mediated and Atom Transfer Radical Graft Polymerization of Atactic Polymers onto Syndiotactic Polystyrene, *Brazilian J. Chem. Soci.*, In Press, 2012.
- Abbasian M., Jaymand M., Zahed Ghadami M., and Fathi A., Preparation of Reactive and Thermal Stable Hyperbranched Graft Copolymers/Clay Nanocomposite via 'Living' Free Radical Polymerization, *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, **6**, 168-179, 2010.
- Zhu X., Zhou N., He X., Cheng Z., and Lu J., Atom Transfer Radical Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate under Microwave Irradiation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 1787-1793, 2003.
- Abbasian M., Synthesis of Functional Syndiotactic Polystyrene Copolymers with Graft and Block Structures by Nitroxide-Mediated Living Radical Polymerization, *J. Elast. Plast.*, **43**, 481-497, 2011.
- Entezami A. and Abbasian M., Recent Advances in Synthesis of New Polymers by Living Free Radical Polymerization, *Iran. Polym. J.*, **15**, 583-611, 2006
- Bani F., Abbasian M., Afshar Taromi F., and Entezami A., Polystyrene Grafted to ABS Backbone by Living Radical Polymerization with TEMPO, *Iran. Polym. J.*, **13**, 513-520, 2004.
- Abbasian M., Rahmani S., Mohammadi R., and Entezami A., Graft Copolymerization of Styrene or Methyl Methacrylate onto Syndiotactic Polystyrene by ATRP Technique, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 611–619, 2007.
- Tizpar S., Abbasian M., Afshar Taromi F., and Entezami A., Grafting of Poly(methyl methacrylate) or Polyacrylonitrile onto Polystyrene Using ATRP Technique, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 2619–2627, 2006.
- Abbasian. M. and Entezami A., Metal-Catalyzed Living Radical Graft Copolymerization of Styrene Initiated from Arylated Poly(vinyl chloride), *Iran. Polym. J.* **15**, 393, 2006.
- Abbasian M. *Graft Copolymerization of Styrene onto PVC Poly(vinyl chloride) and sPS (Syndiotactic Polystyrene) by Living Radical Polymerization*, PhD Thesis, Tabriz University, July 2007.
- Sugihara S., Ma' Radzi A.H., Hori S., and Ikeda I., Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate In the Presence of 2-Bromoethanol., *Polym. Bull.*, **58**, 873–879, 2007.
- Longzhen Q., Wei C., and Baojun Q., Structural Characterisation and Thermal Properties of Exfoliated Polystyrene/ZnAl Layered Double Hydroxide Nanocomposites Prepared via Solution Intercalation, *Polym. Degrad. Stab.*, **87**, 433-440, 2005.