

A Brief Review on Polymer-Based Nanocomposites Through RAFT Polymerization

Ali Pourjavadi*, Mohammad Kohestanian, and
Mohammad Amin Abek Azerbaijani

Polymer Laboratory, Chemistry Department, Sharif University of Technology,
P.O. Box: 11155-8639, Tehran, Iran

Received: 4 November 2017, Accepted: 24 December 2017

Abstract

Nanocomposites are compounds fabricated by a mixture of two or more different materials in separate phases with at least one of the components in nanoscale dimension (often under 100 nm). Polymeric nanocomposites often demonstrate better physical, chemical, mechanical and thermal properties compared to regular polymeric composites. Radical polymerization is one of the most commonly used processes for the commercial production of polymeric nanocomposites. Since the properties of the polymeric nanocomposites are related to degree of polymerization its behavior is not predictable. Recently, controlled/living radical polymerization techniques have attracted much attention for preparation of polymeric nanocomposites, because of the advantages of these techniques. Generally, to date, three main methods for controlled/living radical polymerization have been practically studied which are as follows: nitroxide-mediated radical polymerization (NMP), atom transfer radical polymerization (ATRP), and reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT). Because of great advantages of RAFT over other controlled/living radical polymerization techniques (CRP) method, it has been widely used for the synthesis of polymeric nanocomposites. In this article, synthesis of polymeric nanocomposites based on different nanoparticles such as carbon-based nanoparticles, SiO_2 , Fe_3O_4 , and TiO_2 via RAFT polymerization has been reviewed.

Key Words

RAFT polymerization,
nanocomposite,
living polymerization,
nanoparticle,
brush polymer

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: purjavad@sharif.edu

مروری بر تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری با پلیمر شدن انتقال زنجر افزایشی - جدایشی برگشت‌پذیر (RAFT)

علی پورجوادی^{*}، محمد کوهستانیان، محمدمین آبک آذربایجانی

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده شیمی، آزمایشگاه پلیمر، صندوق پستی: ۸۶۳۹-۱۱۱۵۵

دریافت: ۱۳۹۶/۸/۱۳، پذیرش: ۱۳۹۶/۱۰/۳

نانوکامپوزیت‌ها ترکیبات تشکیل شده از مخلوط دو یا چند ماده مختلف هستند که به صورت فازهای مجزا بوده و دست‌کم یکی از اجزای تشکیل‌دهنده آن‌ها دارای ابعاد نانومتری (معمولاً زیر ۱۰۰ nm) است. نانوکامپوزیت‌های پلیمری معمولاً خواص فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی و گرمایی بهتری نسبت به کامپوزیت‌های معمولی نشان می‌دهند. پلیمر شدن رادیکالی از پرکاربردترین روش‌های مرسوم تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری است. به علت ارتباط چشمگیر خواص نانوکامپوزیت‌های پلیمری با درجه پلیمر شدن، رفتار پلیمر تولید شده قابل پیش‌بینی نیست. اخیراً به کارگیری روش‌های پلیمر شدن رادیکالی زنده کنترل شده به منظور تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری، به علت مزایای این روش‌ها، توجه زیادی را جلب کرده است. به طور کلی، تا به امروز سه روش اصلی پلیمر شدن رادیکالی زنده کنترل شده به طور عملی بررسی شده‌اند که عبارت‌اند از: پلیمر شدن رادیکالی با واسطه نیتروکسیدها (NMP)، پلیمر شدن رادیکالی با انتقال اتم (ATRP) و پلیمر شدن انتقال زنجر افزایشی-جدایشی برگشت‌پذیر (RAFT). از میان پلیمر شدن‌های رادیکالی زنده کنترل شده، پلیمر شدن انتقال زنجر افزایشی-جدایشی برگشت‌پذیر، به علت دارا بودن برتری‌هایی نسبت به سایر روش‌های استفاده شده در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری، مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله، به تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری بر پایه نانوذرات مختلف مانند نانوذرات برپایه کربن، Fe_3O_4 ، SiO_2 و TiO_2 از راه پلیمر شدن انتقال زنجر افزایشی-جدایشی برگشت‌پذیر پرداخته شده است.

بسیار ش

فصلنامه علمی- ترویجی

سال هشتم، شماره ۲

صفحه ۲۸-۱۶، ۱۳۹۷

ISSN: 2252-0449

چکیده



علی پورجوادی



محمد کوهستانیان



محمدمین
آبک آذربایجانی

واژگان کلیدی

پلیمر شدن انتقال زنجر افزایشی -
جدایشی برگشت‌پذیر (RAFT)،
نانوکامپوزیت،
پلیمر شدن زنده،
نانوذره،
پلیمر شانه‌ای

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
purjavad@sharif.edu

مقدمه

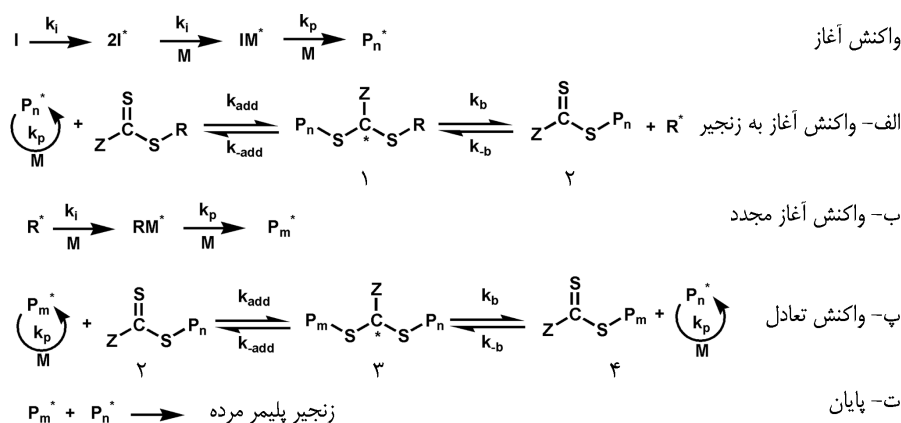
پلیمرشدن رادیکالی به علت ساده بودن، ارزانی فرایند و سازگاری با طیف گسترده‌ای از مونومرها، تولید بیش از ۵۰٪ از فراورده‌های پلیمری را در آزمایشگاه و صنعت به خود اختصاص داده است. در روش پلیمرشدن رادیکالی، به علت وجود واکنش‌های پایانی برگشت‌ناپذیر زنجیر، پلیمرهایی با توزیع وزن مولکولی پهن تولید می‌شوند. به سبب تاثیرپذیری شدید خواص پلیمر از درجه پلیمرشدن، رفتار پلیمر تولیدشده غیرقابل پیش‌بینی است [۱]. دانشمندان برای رفع این مشکلات در پلیمرشدن رادیکالی، پلیمرشدن زنده را معرفی کردند. پلیمرشدن‌های آنیونی، کاتیونی، حلقه‌گشا و کوئوردیناسیونی، نمونه‌ای از پلیمرشدن زنده هستند که خصلت زنده آن‌ها ناشی از رشد پلیمر در نبود واکنش‌های انتقال و پایان برگشت‌ناپذیر است. این نوع پلیمرشدن‌ها معمولاً حساسیت زیادی به ناخالصی‌های محیطی مانند رطوبت، اکسیژن و سایر ناخالصی‌ها دارند. اخیراً با گسترش پلیمرشدن رادیکالی زنده کنترل‌شده، که دارای ماهیت رشد رادیکالی با استفاده از فعال شدن نوبتی مراکز غیرفعال است، روش‌های نوینی به منظور تهیه این ساختارها شناخته شده‌اند که به علت عدم حساسیت مراکز رادیکالی به ناخالصی‌ها، بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱،۲].

فرایندهای رادیکالی کنترل‌شده امکان کنترل وزن مولکولی و دستیابی به ساختارهای پیچیده را فراهم می‌کنند. اصولاً چنین فرایندهایی آسانی روش پلیمرشدن رادیکالی و مزایای روش‌های پلیمرشدن زنده کنترل‌شده را با هم ترکیب کرده و پایان برگشت‌پذیر را برای رادیکال‌های رشدکننده به وجود می‌آورند. به طور کلی، تا به امروز سه روش عمده پلیمرشدن رادیکالی زنده کنترل‌شده به طور عملی بررسی شده‌اند که عبارت‌اند از: پلیمرشدن رادیکالی با واسطه نیتروکسیدها (NMP)، پلیمرشدن رادیکالی با انتقال اتم (ATRP) و

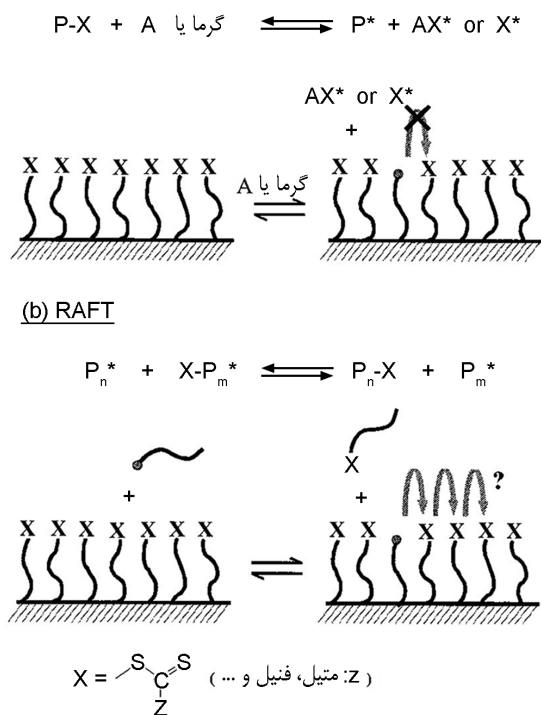
پلیمرشدن انتقال زنجیر افزایشی-جدایشی برگشت‌پذیر (RAFT). سایر روش‌ها چون پلیمرشدن‌های انتقال ید (ITP)، رادیکالی با واسطه کبالت (CMRP) و پلیمرشدن رادیکالی آلی فلزی (OMRP) نیز برای پلیمرشدن رادیکالی زنده کنترل‌شده گزارش شده است [۳،۴].

در سال ۱۹۹۸، Rizzardo و همکاران نوعی پلیمرشدن رادیکالی کنترل‌شده جدید را گزارش کردند. آن‌ها برای این روش، نام انتقال زنجیر افزایشی-جدایشی برگشت‌پذیر را انتخاب کردند. اگرچه مخفف RAFT برای توصیف نوع عمومی این واکنش‌ها به کار می‌رود، ولی این مخفف در حال حاضر برای پلیمرشدن‌هایی استفاده می‌شود که اغلب آن‌ها در کنترل ترکیب‌های دی‌تیوکربوکسیلات هستند [۵].

عوامل RAFT (ترکیب‌های دی‌تیوکربوکسیلات) با ساختار عمومی نشان داده شده در شکل ۱، بسته به گروه فعال‌کننده (گروه Z) و گروه ترک‌کننده (گروه R)، به چهار گروه عمده دی‌تیواسترها، زانتات‌ها، تری‌تیوکربنات‌ها و دی‌تیوکاربامات‌ها تقسیم می‌شوند [۶]. نمای عمومی پذیرفته‌شده برای سازوکار فرایند کلی RAFT در شکل ۱ نشان داده شده است [۲]. رادیکال‌های مشتق‌شده از آغازگرهای متداول می‌توانند به یک مونومر اضافه شوند تا یک رادیکال رشدکننده را تولید کنند. این رادیکال به نوبه خود می‌تواند به عامل RAFT اضافه شود یا رادیکال ناپایدار واسطه ۱ را تشکیل دهد و به مواد اولیه شکسته شود یا اینکه یک گونه پلیمری موقت غیرفعال شده ۲ را به همراه یک رادیکال R^* ، مشتق‌شده از عامل RAFT تشکیل دهد. سپس این رادیکال، باید به مونومر اضافه شود و پلیمرشدن را دوباره آغاز کند. بخش دی‌تیوکربوکسیلات $S=C(Z)S-$ موجود در عامل RAFT اولیه، در زنجیر پلیمر ۲ باقی می‌ماند. در این حالت، زنجیرهای غیرفعال پلیمری خود می‌توانند به عنوان عامل



شکل ۱- سازوکار کلی فرایند RAFT [۱].



شکل ۲- پلیمر شدن پیوندی با RAFT [۹].

پلیمر شدن RAFT، اتصال شیمیایی یا فیزیکی عامل انتقال زنجیر روی سطح نانوذرات است. پلیمرهای شانه‌ای مجموعه‌ای از زنجیرهای پلیمری هستند که یکی از انتهای زنجیر پلیمر بر سطح جامد پیوند یافته یا جذب شده است [۹]. اتصال عامل انتقال زنجیر روی سطح جامد به پلیمر شدن پیوندی آغاز شده از سطح منجر می‌شود. به طور کلی، قرار دادن عامل انتقال زنجیر بر سطوح جامد می‌تواند با دو روش انجام شود:

الف- اتصال عامل انتقال زنجیر از راه گروه R و

ب- اتصال عامل انتقال زنجیر از راه گروه Z.

شکل ۲ پلیمر شدن پیوندی با RAFT را نشان می‌دهد [۱۰].

نانوکامپوزیت‌های بر پایه نانوذرات سیلیس

در میان سطوح جامد مختلف، نانوذرات سیلیس، به علت خواص شیمیایی و مکانیکی مناسب، قیمت به نسبت کم، تنوع اندازه ذرات (از ۱ nm تا ۱۰۰ μm) و مساحت سطحی ویژه زیاد (تا ۱۳۰۰ m²/g)، سطوح مناسبی برای تهیه کامپوزیت‌های آلی-معدنی هستند [۱۱].

Perrier و Zhao در ابتدا از راه واکنش شیمیایی گروه‌های هیدروکسیل روی سطح نانوذرات سیلیس با ترکیب‌های ۳-(متوکسی کربنیل فنیل متیل سولفانیل تیو کربنیل سولفانیل) پروپونیک اسید (MPPA) و ۲-(۲-سیانو پروپیل) دی تیوبنزوات

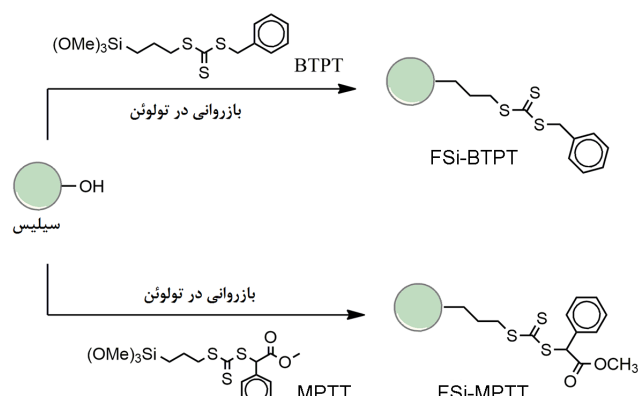
انتقال عمل کنند (واکنش پ). در طول این واکنش یک رادیکال رشد کننده به پلیمر غیر فعال تبدیل می‌شود، در حالی که زنجیر پلیمر از عامل RAFT پلیمری ۲ واکنش می‌دهد. واکنش RAFT به شدت از واکنش پایان ممانعت می‌کند. ولی در اثر برخورد دو رادیکال رشد کننده، زنجیر مرده (زنجیرهای غیر فعال) به وجود می‌آید (واکنش ت). پایان زنجیر همانند پلیمر شدن رادیکالی معمولی، با جفت شدن رادیکال یا تسهیم نامتناسب روی می‌دهد و به طور مستقیم با غلظت آغازگر ابتدایی متناسب است. با طراحی مناسب می‌توان به شدت تعداد زنجیرهای مرده را کاهش داد و آن‌ها را به کمتر از ۵٪ رساند [۱].

پلیمر شدن انتقال زنجیر افزایشی-جدایشی برگشت پذیر به علت کاربرد بسیار گسترده برای تعداد زیادی از مونومرها، تولید پلیمرهایی با وزن مولکولی، توزیع وزن مولکولی و ساختار از پیش تعریف شده (معماری مشخص) از موفق ترین روش‌های پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده است. همچنین، فرایند مزبور از متنوع ترین روش‌ها به منظور تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری است [۷].

نانوکامپوزیت‌ها، ترکیباتی هستند که از مخلوط دو یا چند ماده مختلف در فازهای مجزا تشکیل می‌شوند که دست کم یکی از اجزای تشکیل دهنده آن‌ها دارای ابعاد نانومتری (معمولاً زیر ۱۰۰ nm) است. نانومواد نسبت منظر (نسبت سطح به حجم) بیشتری دارند و برهم کنش بهتر و موثرتری با بستر کامپوزیت برقرار می‌کنند. در نتیجه، نانوکامپوزیت‌ها معمولاً خواص فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی و گرمایی بهتری نسبت به کامپوزیت‌های معمولی نشان می‌دهند. نانوکامپوزیت‌ها را می‌توان به سه دسته بزرگ با ماتریس پلیمری، سرامیکی و فلزی تقسیم بندی کرد. در نانوکامپوزیت‌های پلیمری، فاز اصلی و ماتریس تشکیل دهنده نانوکامپوزیت، ماده پلیمری است. از ترکیبات معدنی مختلف به عنوان پرکننده یا تقویت کننده در ساختار نانوکامپوزیت‌های پلیمری استفاده می‌شود. فلزات و اکسیدهای فلزات مختلف، سیلیس، رس‌ها و ترکیبات کربنی (نانولوله‌های کربنی، گرافن و فولرن) از جمله نانومواد هستند که به طور گسترده برای ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری استفاده شده‌اند. مواد استفاده شده به عنوان فاز پراکنده اگرچه می‌توانند در شکل‌ها و اندازه‌های مختلف وجود داشته باشند، ولی معمولاً به دو شکل اصلی الیاف و ذره استفاده می‌شوند [۸].

تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری با پلیمر شدن RAFT با استفاده از نانوذرات مختلف

از راه‌های تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری و پلیمرهای شانه‌ای با



شکل ۴- اصلاح سطح نانوذرات سیلیس با عامل‌های انتقال زنجیر BTPT و MPTT [۱۲].

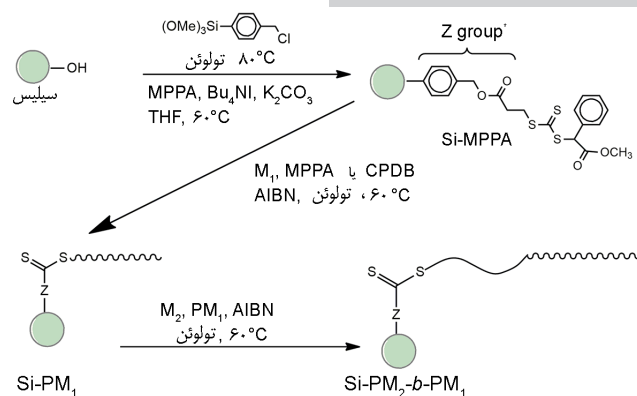
پلی‌بوتیل آکریلات را روی سطح نانوذرات سیلیس نشاندهند و نانوکامپوزیت‌های پلیمری برپایه نانوذرات سیلیس را تهیه کردند.

نانوکامپوزیت‌های برپایه کربن

نانولوله‌های کربنی به علت خواص منحصر به فرد و ویژه، کاربردهای گسترده‌ای در حیطه‌های مختلف از جمله حسگرها، کاوشگرها، الیاف مقاوم، دستگاه‌های زیست‌الکترونیک، سیم‌های مولکولی و ذخیره هیدروژن یافته‌اند [۱۴]. هرچند پیشرفت‌های چشم‌گیری در زمینه نانولوله‌های کربن انجام گرفته است، ولی همچنان پراکنش نانولوله‌های مجزای کربن در آب یک معضل است. در کاربردهای حساس مانند دارورسانی یا داربست‌های زیستی برای بافت‌های مختلف، نه تنها نیاز است که نانولوله‌ها در آب به خوبی پراکنده شوند، بلکه لازم است به خوبی از نظر سطح اصلاح شوند تا حساسیت به شرایط محیطی مختلف (دما، pH، نور، میدان مغناطیسی و غیره) را داشته باشند [۱۵].

به تازگی، پیوندزنی رشته‌های پلیمری بر سطح نانولوله‌های کربنی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این عمل می‌تواند از دو راه انجام شود. در یک روش، رشته پلیمری با انتهای عامل‌دار با گروه‌های سطح فعال جزء مورد عمل پیوند داده می‌شوند. در روش دیگر، آغازگر بر سوپسترات تثبیت می‌شود و با استفاده از پلیمرشدن آغازشده از سطح در محل، زنجیرهای پلیمری روی سطح تولید می‌شود [۱۶].

Hong و همکاران در پژوهشی، روشی برای پیوندزنی پلیمرهای هوشمند (مانند پلیمرهای حساس به دما، نور، و pH) محلول در آب، به سطح نانولوله‌های کربن چنددیواره (MWNT) ارائه داده‌اند. برخلاف روش‌های سابق که ابتدا پلیمر تهیه و سپس روی سطح نانولوله‌های کربن تثبیت می‌شد، در این روش ابتدا عامل انتقال



شکل ۳- تهیه پلیمرهای پیوندی به نانوذرات سیلیس با عامل انتقال زنجیر متصل از طرف گروه Z [۱۱].

(CPDB)، عامل انتقال زنجیر (از سمت گروه Z) را روی سطح سیلیس نشاندهند. در ادامه از راه پلیمرشدن RAFT مونومرهای متیل آکریلات، متیل متاکریلات، بوتیل آکریلات و استیرن در مجاورت عوامل RAFT آزاد MPPA و CPDB نانوکامپوزیت‌های پلیمری مدنظر را تهیه کردند. همچنین آن‌ها گزارش کردند، استفاده از عوامل RAFT آزاد به بهبود چشم‌گیر کنترل وزن مولکولی، نمودار پراکندگی آن و همچنین بازده فرایند پلیمرشدن منجر می‌شود. از پلیمرهای پیوندخورده به سیلیس نیز به عنوان عوامل انتقال زنجیر ماکرو برای تهیه کوپلیمرهای دودسته‌ای استفاده شد (شکل ۳) [۱۲].

در ادامه پژوهش‌های این گروه، دو عامل انتقال زنجیر S-بنزیل S'-تری‌متوکسی سیلیل پروپیل تری‌توکربنات (BTPT) و S-متوکسی کربنیل فنیل متیل S'-تری‌متوکسی سیلیل پروپیل تری‌توکربنات (MPTT) تهیه و از راه اصلاح شیمیایی روی سطح نانوذرات سیلیس (از سمت گروه Z) نشانده شدند (شکل ۴). سپس، در مجاورت عامل انتقال زنجیر آزاد CPDB از راه پلیمرشدن RAFT مونومرهای مانند متیل آکریلات، بوتیل آکریلات، دی‌متیل آکریل آمید، ایزوپروپیل آکریل آمید، متیل متاکریلات و استیرن، نانوکامپوزیت‌های مدنظر تهیه شد [۱۳].

Ohno و همکاران، سطح نانوذرات سیلیس را با ترکیب ۶- (تری‌اتوکسی سیلیل) ۲- (((متیل تیو) کربنوتیوئیل) تیو) -۲- فنیل استات (EHT) که به عنوان عامل انتقال زنجیر در پلیمرشدن RAFT عمل می‌کند، اصلاح کردند [۱۱]. این گروه در ابتدا، عامل انتقال زنجیر EHT را که قابلیت اتصال از سمت R به سطح نانوذرات سیلیس دارد، به سطح نانوذرات متصل کردند. در ادامه از پلیمرشدن RAFT آغازشده از سطح، زنجیرهای پلی‌استیرن، پلی‌متیل متاکریلات، پلی (N-ایزوپروپیل آکریل آمید) (PNIPAM) و

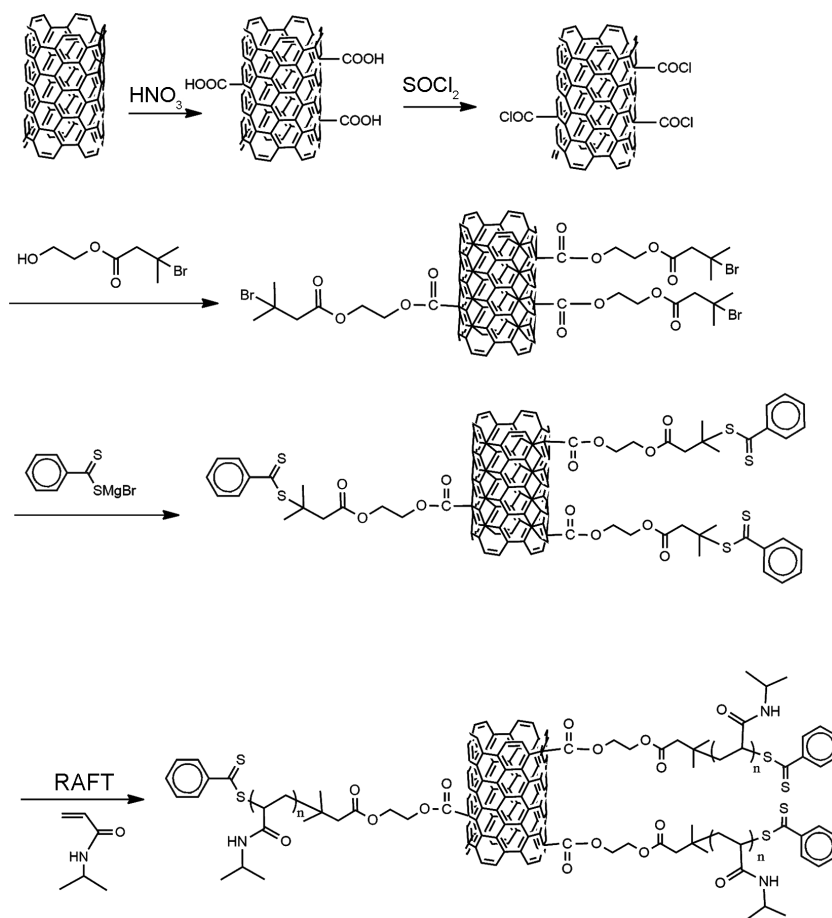
کردند، بازده پیوندشدن زنجیرهای پلی‌آکریل‌آمید با زمان پلیمرشدن به‌طور خطی تغییر می‌کند که نشانگر زنده‌بودن ماهیت پلیمرشدن است [۱۸].

روغنی ممقانی و همکاران سطح گرافن اکسید را با ۳-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان آمین‌دار کردند. در ادامه از راه واکنش آمیدی‌شدن بین گروه‌های اسید در عامل انتقال زنجیر DD-MAT و گروه‌های آمین روی سطح گرافن اکسید به‌طور کووالانسی عامل انتقال زنجیر را روی سطح گرافن اکسید نشاندهند. در ادامه از راه پلیمرشدن RAFT آغاز شده از سطح مونومرهای استیرین نانوکامپوزیت‌های پلی‌استیرین-گرافن اکسید را تهیه کردند (شکل ۷) [۱۹].

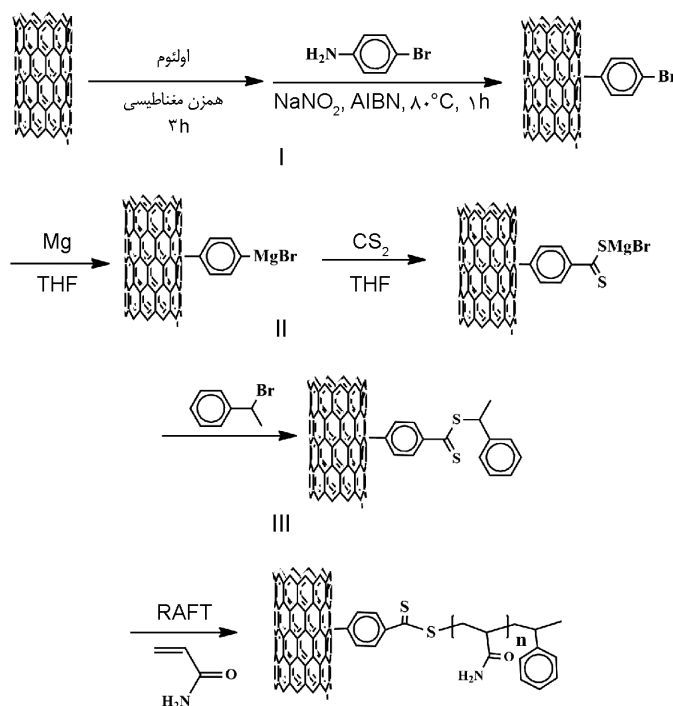
در پژوهشی که Zhao و همکاران انجام دادند، از عامل‌های RAFT دارای گروه‌های آلکوکسی‌سیلان با نام‌های S-متوکسی کربنیل فنیل متیل S'-۳-(تری‌متوکسی سیلیل) پروپیل تری-تیوکربرات (MPTT) با قابلیت اتصال از سمت گروه Z و نیز ترکیب S-۴-(تری‌متوکسی سیلیل) بنزیل S'-پروپیل تری‌تیوکربرات

زنجیر روی نانولوله‌های کربن تثبیت و در ادامه از راه پلیمرشدن RAFT مونومر N-ایزوپروپیل‌آکریل‌آمید، نانولوله‌های کربن با زنجیرهای PNIPAM که یکی از پلیمرهای حساس به گرماست، مطابق شکل ۵ اصلاح شد. در این روش، با اصلاح سطح MWNT با زنجیرهای PNIPAM دارای خواص بالقوه جدیدی مانند پراکنش خوب در آب می‌شوند [۱۷].

Huang و همکاران، نانوکامپوزیت‌های پلیمری برپایه نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره (SWCNT) محلول در آب را از راه پلیمرشدن RAFT تهیه کردند. این گروه در ابتدا نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره را با واکنش با اولئوم، عامل‌دار کردند. در ادامه پس از ۴ مرحله، موفق به نشانده‌اند عامل RAFT به‌طور کووالانسی بر SWCNT ها شدند. در نهایت موفق شدند، با استفاده از مونومر آکریل‌آمید، پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید را روی سطح نانولوله‌های کربن پیوند دهند (شکل ۶). پس از اصلاح نانولوله‌های کربن با زنجیرهای پلی‌آکریل‌آمید خواص انحلال‌پذیری نانولوله‌ها تغییر کرده و به‌خوبی در آب پراکنده شدند. همچنین این گروه گزارش



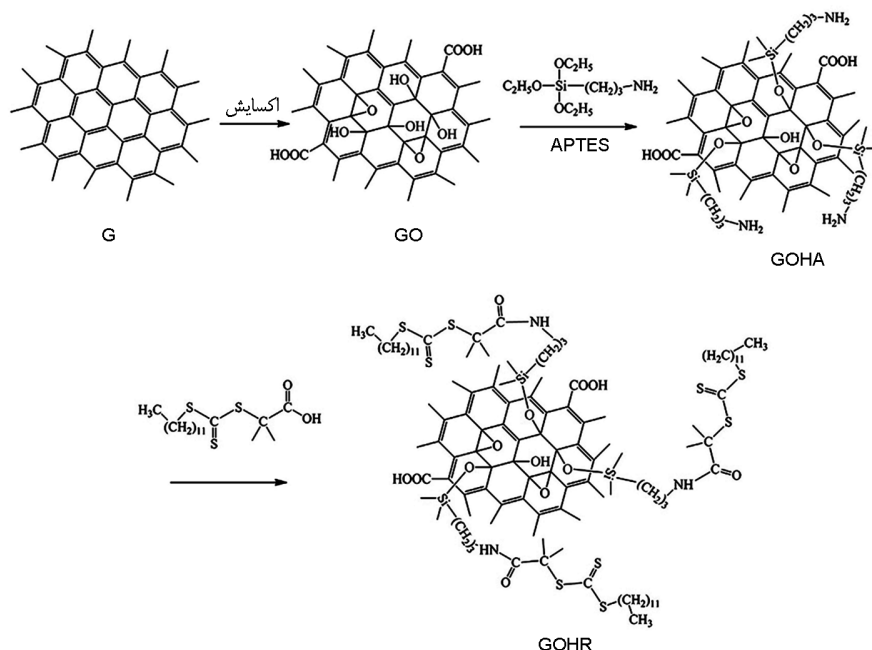
شکل ۵- نمای کلی اصلاح سطح MWNT با زنجیرهای PNIPAM در پلیمر شدن RAFT [۱۶].



شکل ۶- فرایند کلی پیوند زنجیرهای پلی آکریل آمید روی سطح SWNT [۱۷].

هیدروژل‌ها، به‌ویژه هیدروژل‌های هوشمند، به‌علت آب‌دوستی، زیست‌سازگاری و ساختار سه‌بعدی از جذابیت ویژه‌ای نزد دانشمندان علوم زیستی برخوردارند و دارای کاربردهای متنوعی هستند. Liu و همکاران، هیدروژل پلی‌آکرلیک اسید برپایه نانوذرات گرافن اکسید را از راه پلیمرشدن RAFT تهیه کردند و

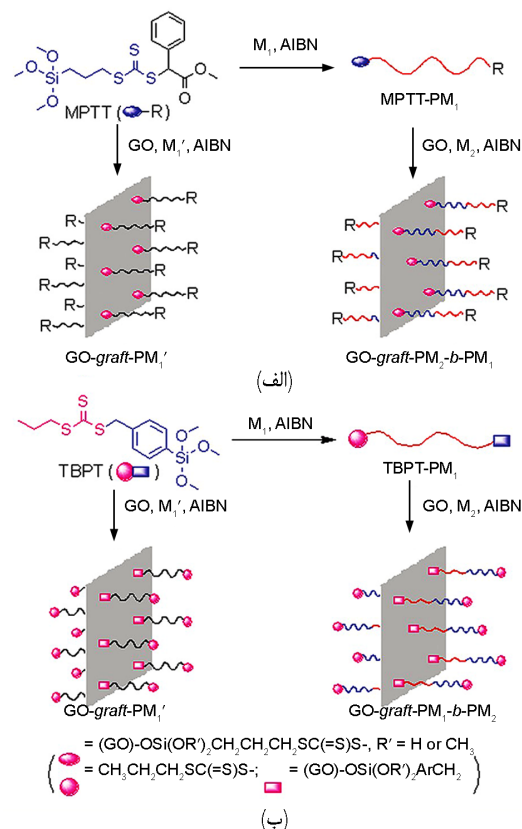
(TBPT) با قابلیت اتصال از سمت گروه R برای اصلاح سطح گرافن اکسید استفاده کردند. در ادامه از راه پلیمرشدن RAFT مونومرهای متیل آکریلات، ترشیوبوتیل آکریلات، N,N-دی‌متیل آکرل آمید و N-ایزوپروپیل آکرل آمید، هوموپلیمر و کوپلیمر دودسته‌ای برپایه ذرات گرافن اکسید را تهیه کردند (شکل ۸) [۲۰].



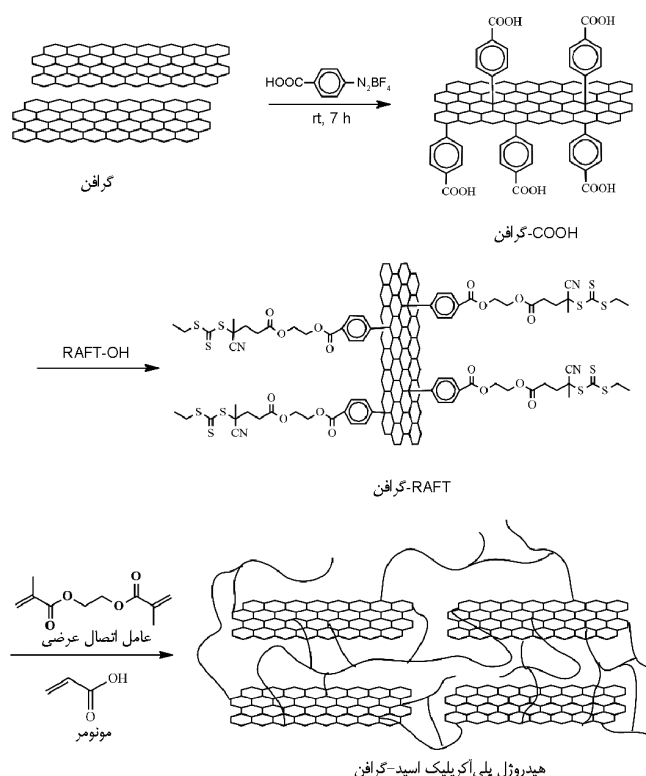
شکل ۷- روش تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی‌استیرن برپایه نانوذرات گرافن اکسید [۱۸].

به‌عنوان نانوحامل دارورسانی داروی ضدسرطان دوکسوروبیسین استفاده کردند. بدین منظور این گروه ابتدا، عامل RAFT را به‌طور کووالانسی با واکنش استری شدن بر صفحه‌های گرافن اکسید نشاندهند. در نهایت از راه پلیمر شدن RAFT، مونومرهای آکرلیک اسید و عامل اتصال عرضی دی‌گلیکول دی‌متیل آکریلات، هیدروژل آکرلیک اسید دارای گرافن اکسید را مطابق شکل ۹ تهیه کردند. این هیدروژل با توجه به ساختار، حساس به تغییر pH، مقاوم از نظر مکانیکی و پایدار در برابر گرماست. آن‌ها همچنین گزارش کردند، هیدروژل تهیه‌شده برپایه نانوذرات گرافن اکسید از نظر مکانیکی کسان‌تر از هیدروژل ساخته‌شده از پلی‌آکرلیک اسید و بدون گرافن اکسید است [۲۱].

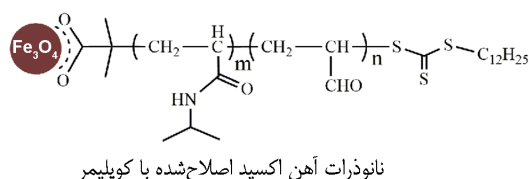
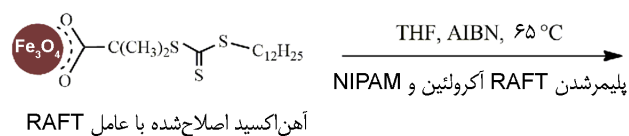
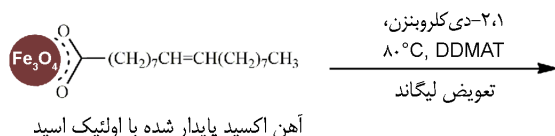
عامل دار کردن گرافن، گامی حیاتی در تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمر-گرافن با پراکنش یکنواخت است. ولی اغلب موجب به‌وجود آمدن نقص‌های ساختاری در شبکه کربنی می‌شود. Gu و همکاران، برای رفع این مشکل، نانوذرات گرافن اکسید را از راه لایه‌برداری اکسایشی از گرافیت تهیه کردند. سپس، لایه‌ای از پلی‌دوپامین روی سطح گرافن اکسید قرار دادند. طی پلیمر شدن دوپامین، سطح گرافن اکسید کاهش می‌یابد. در ادامه سطح پلی‌دوپامین-گرافن اکسید کاهش‌یافته با عامل انتقال زنجیر DDMAT اصلاح شد. در نهایت از راه پلیمر شدن RAFT مونومرهای



شکل ۸- سنتز هوموپلیمر و کوپلیمر دودسته‌ای پیوندشده بر گرافن اکسید با عامل RAFT: (الف) MPTT و (ب) TBPT [۱۹].

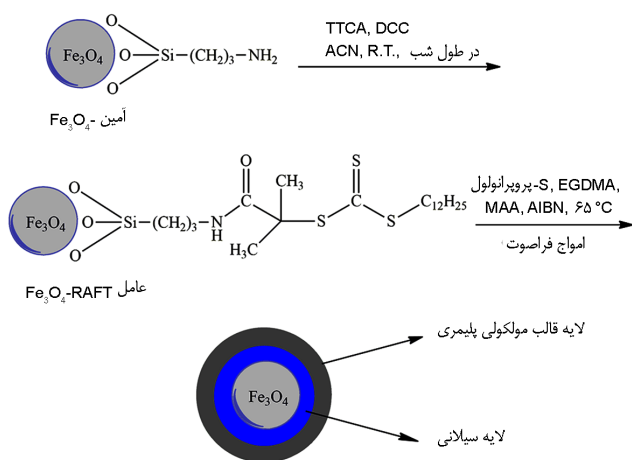


شکل ۹- روش تهیه هیدروژل پلی‌آکرلیک اسید برپایه نانوذرات گرافن اکسید از راه پلیمر شدن RAFT [۲۰].

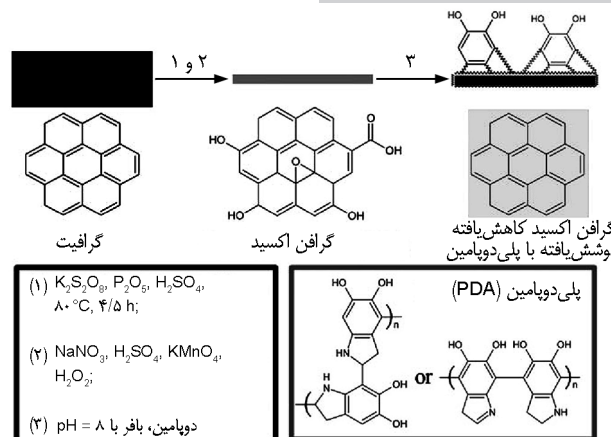


شکل ۱۱- تهیه کوپلیمر از NIPAM و آکرولئین با پلیمرشدن RAFT با هسته آهن اکسید [۲۳].

تری‌اتوکسی سیلان آمین‌دار کردند. در ادامه از راه واکنش آمیدی شدن بین گروه‌های اسید در عامل انتقال زنجیر DDMAT و گروه‌های آمین روی سطح نانوذرات مغناطیسی، عامل انتقال زنجیر را به‌طور کووالانسی روی سطح نانوذرات نشاندهند. در نهایت از راه پلیمرشدن RAFT، مونومر متیل آکریلیک اسید و عامل اتصال عرضی اتیلن‌گلیکول دی‌متیل آکریلات را در مجاورت S-پروپرانولول قالب مولکولی پلیمری با خواص مغناطیسی تهیه کردند (شکل ۱۲) [۲۵]. خوشه‌های نانوبلوری کلونیدی مگنتیت (MCNC) که از تعداد زیادی نانوذره Fe_3O_4 به‌هم پیوسته تشکیل شده‌اند، مسیر جدیدی برای ساخت پلیمرهای مغناطیسی به‌دست می‌دهند. Fu و همکاران



شکل ۱۲- تهیه قالب مولکولی پلیمری (MIP) مغناطیسی از راه پلیمرشدن RAFT [۲۴].



شکل ۱۰- تهیه گرافن اکسید کاهش یافته با پوشش پلی‌دوپامین و ساختار پیشنهادی برای پلی‌دوپامین [۲۱].

متیل متاکریلات، ترشیوبوتیل آکریلات، و N-ایزوپروپیل آکرل آمید نانوکامپوزیت‌های گرافن-پلیمر تهیه شدند و خواص پراکنش نانوکامپوزیت‌های تهیه شده در حلال‌های مختلف بررسی شد (شکل ۱۰) [۲۲].

نانوکامپوزیت‌های بر پایه آهن اکسید

نانوذرات پارامغناطیس آهن اکسید که عموماً به‌صورت Fe_3O_4 هستند، توجه فراوانی را به خاطر کاربردهای آن‌ها در زمینه‌های مختلف مانند: نانوحامل‌های دارورسانی، پزشکی، کاتالیزگرهای ناهمگن، حسگرها، جداسازی و خالص‌سازی به‌خود جلب کرده‌اند [۲۳].

Liu و همکاران در پژوهشی، سطح نانوذرات آهن اکسید را با اولئیک اسید اصلاح کردند. سپس به‌وسیله تبادل یونی، DDMAT را، که عامل انتقال زنجیر حاوی گروه کربوکسیل است، روی نانوذرات پایدار شده با اولئیک اسید که تازه تهیه شده قرار دادند. در مرحله بعد، نانوذرات آهن اکسید عامل دار شده با DDMAT، در کوپلیمرشدن RAFT آغاز شده از سطح برای مونومرهای NIPAM و آکرولئین استفاده و نانوذرات با پوشش کوپلیمر NIPAM و آکرولئین و هسته آهن اکسید تهیه شد (شکل ۱۱). در نهایت، این گروه خواص نانوذرات مغناطیسی حساس به دمای تهیه شده را به‌عنوان نانوحامل برای پروتئین آلبومین سرم گاوی بررسی کردند [۲۴].

Haupt و همکاران، نانوذرات Fe_3O_4 با سطح پوشش یافته با لایه پلیمری از راه پلیمرشدن RAFT تحت فراصوت را برای کاربرد به‌عنوان قالب مولکولی پلیمری (MIP) استفاده کردند. بدین منظور این گروه، ابتدا سطح نانوذرات آهن اکسید را با ۳-آمینوپروپیل

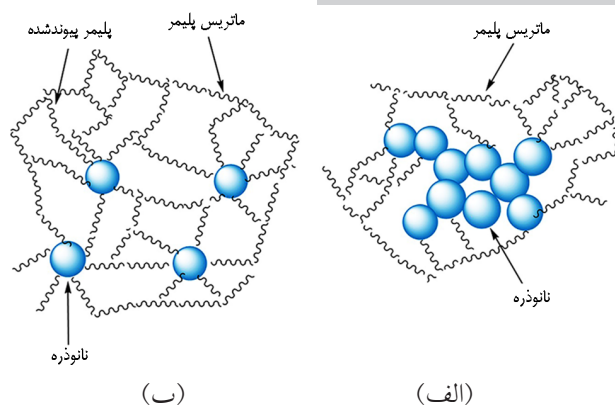
دی‌اکسید داشته باشد (شکل ۱۵) [۳۰].

نتیجه‌گیری

اخیراً از روش‌های پلیمر شدن رادیکالی زنده کنترل‌شده به منظور تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری به‌علت داشتن مزایای متعدد استفاده شده است. از میان این روش‌ها، پلیمر شدن انتقال زنجیر افزایشی-جدایشی برگشت‌پذیر (RAFT)، به‌علت برتری‌های آن نسبت به سایر روش‌ها، مورد توجه ویژه قرار گرفته است. از راه‌های استفاده از پلیمر شدن RAFT برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری، قراردادن عامل انتقال زنجیر از راه گروه R یا Z آن روی نانوذرات مختلف است که هر یک از این روش‌های اتصال، مزایا و معایب خود را دارند. از طرفی، نانوذرات استفاده شده برای این منظور نیز تنوع دارند. نانوذرات سیلیس از جمله مهم‌ترین این مواد در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری هستند. نانوکامپوزیت‌های برپایه کربن از دیگر نانوکامپوزیت‌های مهم هستند، چراکه کربن به‌علت داشتن دگرشکل‌های مختلف از جمله نانولوله‌ها، بستر مناسبی برای پیونددهی زنجیرهای پلیمری مختلف بر آن‌ها فراهم می‌آورد. از سوی دیگر، از نانوکامپوزیت‌های برپایه نانوذرات آهن اکسید به‌علت خاصیت مغناطیسی آن‌ها، به‌عنوان یکی از روش‌های شناسایی و هدایت مولکولی، استفاده‌های گوناگونی شده است. همچنین، مواد دیگری مانند نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید و نانوکامپوزیت‌های برپایه این نانوذرات به‌علت اهمیت آن‌ها در تولید انرژی و سلول‌های خورشیدی مورد توجه قرار گرفته‌اند. با اصلاح سطح نانوذرات با پلیمر شدن RAFT می‌توان مشکل پراکنش نانوذرات برپایه کربن را در آب و نیز نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید را در نانوکامپوزیت‌های پلیمری رفع کرد.

مراجع

1. Braunecker W.A. and Matyjaszewski K., Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93-146, 2007.
2. *Handbook of RAFT Polymerization*, Barner-Kowollik C. (Ed.), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1-10, 2008.
3. RAFT Polymerization: Adding to the Picture, in *Radical*



شکل ۱۵- (الف) کلوخه شدن نانوذرات در ماتریس پلیمر بدون اصلاح سطح از راه پلیمر شدن و (ب) جدایی ذرات به‌واسطه پلیمر شدن روی سطح [۲۹].

مختلف در تهیه نانوکامپوزیت‌هاست که موجب کاهش خواص مکانیکی آن‌ها می‌شود. از روش‌های مقابله با این چالش، اصلاح سطح نانوذرات با پلیمرهاست تا فرایند کلوخه شدن به حداقل برسد و برهم‌کنش میان نانوذره و ماتریس پلیمر افزایش یابد (شکل ۱۵). در پژوهشی که Charpentier و همکاران انجام دادند، برای اولین بار به چالش کلوخه شدن در پلیمر شدن RAFT پاسخ داده شده است. در این پژوهش، سطح نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید با عامل RAFT ۲-((بوتیل سولفانیل)کربنوتیوئیل)سولفانیل)پروپانویک اسید عامل‌دار شدند. در ادامه پلیمر شدن RAFT روی سطح نانوذرات با مونومر آکریلیک اسید انجام شد. در نهایت، نانوکامپوزیت تیتانیم دی‌اکسید-پلی‌آکریلیک اسید تهیه شد. نتایج کروماتوگرافی ژل تراوایی پلیمرهای شکسته شده پس از واکنش‌های متعدد نشان داد، پلیمر شدن، حتی پس از اتصال عامل انتقال زنجیر نانوذرات تیتانیم، همچنان زنده بود. همچنین پژوهش مزبور نشان داد، پلیمر شدن زنده آغاز شده از سطح تیتانیم دی‌اکسید می‌تواند نقش عمده‌ای در پراکنش این نانوذرات در ماتریس پلیمرهای مختلف و در نهایت تهیه مواد هیبریدی با پراکنش زیاد نانوذرات تیتانیم

5. Hill M.R., Carmean R.N., and Sumerlin B.S., Expanding the Scope of RAFT Polymerization: Recent Advances and New Horizons., *Macromolecules*, **48**, 5459-5469, 2015.
6. Keddie D.J., Moad G., Rizzardo E., and Thang S.H., RAFT Agent Design and Synthesis, *Macromolecules*, **45**, 5321-5342, 2012.
7. Moad G., Rizzardo E., and Thang S.H., RAFT Polymerization and Some of Its Applications, *Chem. Asian J.*, **8**, 1634-1644, 2013.
8. *Nanocomposite Materials: Synthesis, Properties and Applications*, Parameswaranpillai J., Hameed N., Kurian T., and Yu Y. (Eds.), CRC Press, 2016.
9. Lee W., Patra M., Linse P., and Zauscher S., Scaling Behavior of Nanopatterned Polymer Brushes, *Small*, **3**, 63-66, 2007.
10. Tsujii Y., Ejaz M., Sato K., Goto A., and Fukuda T., Mechanism and Kinetics of RAFT-Mediated Graft Polymerization of Styrene on a Solid Surface.1. Experimental Evidence of Surface Radical Migration, *Macromolecules*, **34**, 8872-8878, 2001.
11. Moraes J., Ohno K., Maschmeyer T., and Perrier S., Synthesis of Silica-Polymer Core-Shell Panoparticles by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization, *Chem. Commun.*, **49**, 9067-9077, 2013.
12. Zhao Y., and Perrier S., Synthesis of Well-Defined Homopolymer and Diblock Copolymer Grafted onto Silica Particles by Z-Supported RAFT Polymerization, *Macromolecules*, **39**, 8603-8608, 2006.
13. Zhao Y. and Perrier S., Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Graft Polymerization Mediated by Fumed Silica Supported Chain Transfer Agents, *Macromolecules*, **40**, 9116-9124, 2007.
14. Mittal G., Dhand V., Rhee K.Y., Park S.J., and Lee, W.R., A Review on Carbon Nanotubes and Graphene as Fillers in Reinforced Polymer Nanocomposites, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **21**, 11-25, 2015.
15. Zhao W., Song C., and Pehrsson P.E., Water-Soluble and Optically pH-Sensitive Single-Walled Carbon Nanotubes from Surface Modification Water-Soluble and Optically pH-Sensitive Single-Walled Carbon Nanotubes from Surface Modification, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12418-12419, 2002.
16. 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**, 190-204, 2016.
17. Hong C.Y., You Y.Z., and Pan C., Synthesis of Water-Soluble Multiwalled Carbon Nanotubes with Grafted Temperature-Responsive Shells by Surface RAFT Polymerization, *Chem. Mater.*, **17**, 2247-2254, 2005.
18. Wang G.J., Huang S.Z., Wang Y., Liu L., Qiu J., and Li Y., Synthesis of Water-Soluble Single-Walled Carbon Nanotubes by RAFT Polymerization, *Polymer*, **48**, 728-733, 2007.
19. 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.
20. Jiang K., Ye C., Zhang P., Wang X., and Zhao Y., One-pot Controlled Synthesis of Homopolymers and Diblock Copolymers Grafted Graphene Oxide Using Couplable RAFT Agents, *Macromolecules*, **45**, 1346-1355, 2012.
21. Liu J., Cui L., Kong N., Barrow C.J., and Yang W., RAFT Controlled Synthesis of Graphene/Polymer Hydrogel with Enhanced Mechanical Property for pH-Controlled Drug Release, *Eur. Polym. J.*, **50**, 9-17, 2014.
22. Gu R., Xu W.Z., and Charpentier P.A., Synthesis of Polydopamine-Coated Graphene-Polymer Nanocomposites via RAFT Polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **51**, 3941-3949, 2013.
23. Mohammed L., Gomaa H.G., Ragab D., and Zhu J., Magnetic Nanoparticles for Environmental and Biomedical Applications: A Review, *Particuology*, **30**, 1-14, 2017.
24. Xiao Z.P., Yang K.M., Liang H., and Lu J., Synthesis of Magnetic, Reactive, and Thermoresponsive Fe₃O₄ Nanoparticles via Surface-Initiated RAFT Copolymerization of N-isopropylacrylamide and Acrolein, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **48**, 542-550, 2010.
25. Gonzato C., Courty M., Pasetto P., and Haupt K., Magnetic Molecularly Imprinted Polymer Nanocomposites via Surface-Initiated RAFT Polymerization, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3947-3953, 2011.
26. Li Y., Dong M., Kong J., Chai Z., and Fu G., Synthesis of Fe₃O₄@poly(methacrylic acid) Core-Sell Submicrospheres via RAFT Precipitation Polymerization, *J. Colloid Interface Sci.*, **394**, 199-207, 2013.
27. Kuo C., Liu T., Hardiansyah A., Lee C., Wang M., and Chiu W., Self-assembly Behaviors of Thermal- and pH- Sensitive

- Magnetic Nanocarriers for Stimuli-Triggered Release., *Nanoscale Res. Lett.*, **9**, 250-257, 2014.
28. Ni M., Cheng Y.M., Shi D.J., Li P.Y., and Chen M.Q., Synthesis of Poly(β -Cyclodextrin-Maleic Anhydride) Conjugated Magnetic Nanoparticles via RAFT Polymerization for Adsorption of Organic Compound, *Adv. Mater. Res.*, **955**, 149-153, 2014.
29. MacWan D.P., Dave P.N., and Chaturvedi S., A Review on Nano-TiO₂ Sol-Gel Type Syntheses and its Applications, *J. Mater. Sci.*, **46**, 3669-3686, 2011.
30. Hojjati B., Sui R., and Charpentier P.A., Synthesis of TiO₂/PAA Nanocomposite by RAFT Polymerization, *Polymer*, **48**, 5850-5858, 2007.