

تهیه لاتکس‌های یکنواخت نانوکامپوزیت پلی استایرن/خاک رس به روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم معکوس درجا در سیستم مینی امولسیون

پژوهش‌نفت

سال بیست و دوم
شماره ۷۱

صفحه ۲۷-۱۴، ۱۳۹۱

تاریخ دریافت مقاله: ۸۹/۱۲/۱۱

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۰/۱۲/۲۱

خضرا له خضری^۱، وحید حدادی اصل^{۲*}، حسین روغنی ممقانی^۲ و مهدی سلامی کلجاهی^۳

۱- دانشگاه صنعتی امیرکبیر، گروه مستقل شیمی

۲- دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ

۳- دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی پلیمر

haddadi@aut.ac.ir

یکنواخت ذرات کروی نانوکامپوزیت پلی استایرن با اندازه ذرات حدود ۲۰۰ nm را در نمونه نانوکامپوزیتی محتوی ۱٪ خاک رس نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم معکوس، پلی استایرن، نانوکامپوزیت، مینی امولسیون

مقدمه

در چند دهه اخیر سنتز نانوکامپوزیت‌های پلیمر-خاک رس به علت بهبود خواص فوق‌العاده‌ای که این ترکیبات نسبت به کامپوزیت‌های رایج از خود نشان می‌دهند، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. حضور خاک رس به عنوان یک ترکیب معدنی با خواص حرارتی و مکانیکی بالا در کنار زنجیره‌های پلیمری به عنوان یک ترکیب آلی با خواص ارتجاعی مناسب می‌تواند خواص منحصر به فردی را در این ترکیبات به نمایش بگذارد. از همین رو در سال‌های اخیر مطالعات فراوانی در مورد سنتز و بررسی این

چکیده

لاتکس‌های پلی استایرن با پراکنش نانو صفحات خاک رس به وسیله پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم معکوس درجا در سیستم مینی امولسیون و در دمای ۹۰ °C سنتز شدند. درجه تبدیل نهایی مونومر با استفاده از روش وزن‌سنجی اندازه‌گیری شد. توزیع اندازه قطرات و ذرات نیز با استفاده از روش تفرق نور (DLS) به دست آمد. همچنین متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی و شاخص پراکنندگی با استفاده از روش کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) مورد ارزیابی قرار گرفت. مقدار شاخص پراکنندگی پلی استایرن خالص در مقایسه با مقادیر به دست آمده از نمونه‌های نانوکامپوزیتی پایین‌تر بود که با افزایش میزان نانوذره، افزایش یافت. نتایج تفرق اشعه ایکس (XRD) نشان می‌دهد که صفحات خاک رس در ماتریس پلیمری پراکنده شده و نانوکامپوزیت‌هایی با ساختار پراکنشی حاصل گردیده است. تشکیل موفقیت‌آمیز زنجیره‌های پلی استایرن و ماهیت زنده این زنجیره‌ها توسط نتایج FTIR به اثبات رسید. نتایج حاصل از HNMR نیز حاکی از ماهیت زنده فرآیند پلیمریزاسیون است. تصویر SEM نیز توزیع

می‌توان به ضعف کنترل‌پذیری جرم مولکولی و توزیع آن، طراحی ساختار مولکولی پلیمر محصول و ناتوانی در سنتز کوپلیمرهای قطعه‌ای اشاره کرد [۲۴ و ۲۵]. همین امر محققان را به سمت توسعه روش‌هایی سوق داد که ضمن برخورداری از مزایای روش رادیکالی معمولی، نقاط ضعف این روش را برطرف نماید. لذا با گسترش روش‌های پلیمریزاسیون و به وجود آمدن روش‌های پلیمریزاسیون زنده، امکان تهیه پلیمرهایی با ساختار مولکولی معین و همچنین وزن مولکولی از پیش تعیین شده فراهم گردید. روش‌های رادیکالی زنده نظیر پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP) [۲۶ و ۲۷]، پلیمریزاسیون رادیکالی با واسطه نیتروکسید (NMP) [۲۸] و پلیمریزاسیون انتقال افزایشی - جدایشی بازگشت‌پذیر (RAFT) [۲۹ و ۳۰] برای این منظور به کار گرفته شده‌اند. از میان روش‌های پلیمریزاسیون رادیکالی زنده، روش ATRP به دلیل میزان حساسیت کمتر به ناخالصی‌ها، آسان بودن شرایط عملیاتی مانند دما و فشار و همچنین در دسترس بودن مواد مورد نیاز آن به شکل تجاری بیشتر از سایر روش‌های پلیمریزاسیون رادیکالی زنده مورد توجه قرار گرفته است. با استفاده از روش ATRP پلیمرهای با عاملیت‌های مختلف (عاملیت انتهایی زنجیر و یا عاملیت در طول زنجیر)، پلیمرهای با ترکیب درصدی متفاوت (هموپلیمرها، کوپلیمرهای تصادفی، قطعه‌ای، گرادسانی و پیوندی) و پلیمرهای با توپولوژی متفاوت (خطی، ستاره‌ای، شاخه‌ای و شانه‌ای) و همچنین ترکیبی از این ساختارها قابل سنتز هستند [۳۱]. همچنین طیف وسیعی از مونومرهای مختلف مانند مونومرهای استایرنی، اکریلات‌ها، متاکریلات‌ها، اکریلونیتریل، اکریل‌آمیدها، اکریلیک‌اسیدها و ... با این روش قابل پلیمریزاسیون هستند [۳۲]. یکی دیگر از بارزترین مزایای روش ATRP قابلیت استفاده از روش‌های متنوع شروع است. روش شروع معکوس یکی از مهم‌ترین راه‌حل‌های موجود برای غلبه بر مشکلات ناشی از حساسیت اجزای اولیه فرآیند ATRP نسبت به هوا و اکسیژن می‌باشد [۲۴].

پلیمریزاسیون مینی‌امولسیون یکی از مهم‌ترین روش‌های پلیمریزاسیون در محیط آبی به شمار می‌رود و به جهت خواص منحصر به فردی که دارد بسیار مورد توجه محققان

خانواده از نانوکامپوزیت‌ها انجام گرفته است. همچنین این مواد به علت خواص نو و بسیار بالا، کاربردهای زیادی در پوشش سطوح، کاتالیست‌ها و سیستم‌های رهایش دارو یافته‌اند [۱ و ۲]. افزایش مقادیر اندکی خاک رس به ماتریس پلیمری، بهبود قابل توجهی در بسیاری از خواص پلیمر زمینه مانند خواص مکانیکی [۳ و ۴]، مقاومت حرارتی [۵]، مقاومت در برابر شعله [۶ و ۷]، خواص مغناطیسی [۸]، خواص الکتریکی [۹]، عبورپذیری [۱۰] و افزایش مدول [۱۱] ایجاد می‌نماید. به طور کلی سه روش عمده برای سنتز نانوکامپوزیت‌های پلیمر-خاک رس مطرح شده است که این روش‌ها شامل: روش اختلاط مذاب [۱۲]، اختلاط محلولی با استفاده از حلال‌های قطبی [۱۳] و پلیمریزاسیون درجا [۱۴-۱۶] می‌باشند. در روش اختلاط مذاب، پلیمر در دمای بالای انتقال شیشه‌ای به فضای بین صفحات خاک رس وارد و تحت نیروهای برشی باعث پراکنش صفحات در ماتریس می‌شود. در روش محلولی که شامل اختلاط خاک رس و محلول پلیمر است؛ ساختار نانوکامپوزیت حاصل بستگی به ماهیت حلال، غلظت محلول، برهم‌کنش بین پلیمر و سطح خاک رس و همچنین میزان کاهش انرژی دارد. در روش پلیمریزاسیون درجا، مونومر مستقیماً برای متورم کردن صفحات خاک رس مورد استفاده قرار می‌گیرد. پس از تورم لایه‌ها توسط مونومر، پلیمریزاسیون به وسیله حرارت، اشعه و یا نفوذ یک آغازگر مناسب به درون فضای بین صفحات خاک رس شروع می‌شود [۱۷ و ۱۸]. در این روش به دلیل نسبت پایین وزن مولکولی مونومر به پلیمر، نفوذ مونومر در فاصله بین صفحات خاک رس آسان‌تر روی می‌دهد. در نتیجه عمدتاً ساختار پراکنشی نانوکامپوزیت حاصل می‌شود و از همین رو، روش پلیمریزاسیون درجا مورد توجه بیشتری واقع شده است [۱۹ و ۲۰]. قابل ذکر است که روش پلیمریزاسیون درجا به روش‌های تعلیقی [۲۱]، محلولی [۲۱]، توده [۲۲]، امولسیون و یا مینی‌امولسیونی [۱ و ۲۳] تا به حال انجام شده است.

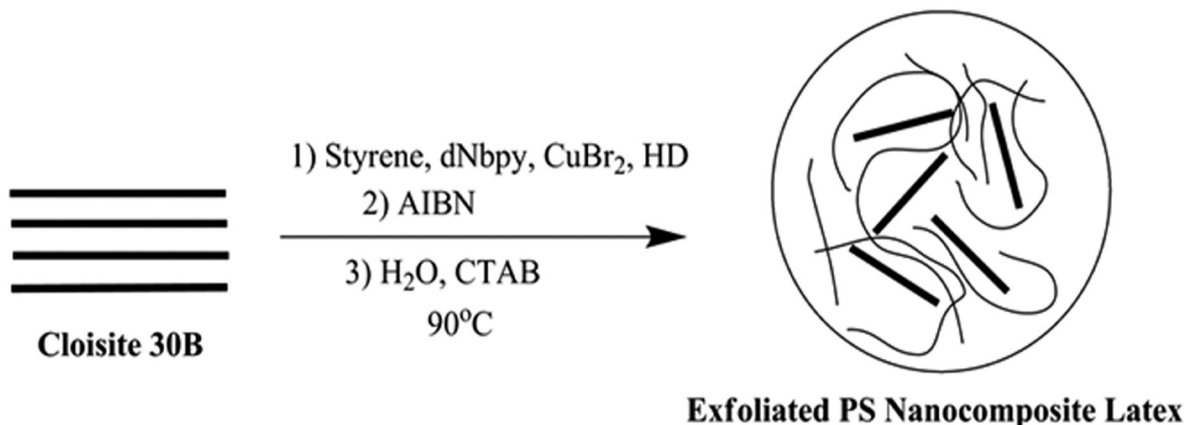
گرچه روش پلیمریزاسیون رادیکالی معمولی، پرکاربردترین روش تهیه مواد پلیمری در مقیاس صنعتی است، اما این روش یک سری نقاط ضعف دارد که از آن جمله

تشکیل کمپلکس استفاده شده است. مطالعه مراجع حاکی از آن است که غالباً پلیمریزاسیون رادیکالی معمولی برای سنتز در جای نانوکامپوزیت‌ها در سیستم مینی‌امولسیون به کار رفته است [۳۵ و ۳۶]. Tong و Deng [۳۵] لاتکس مینی‌امولسیون پلی‌استایرن/نانو ساپونیت را سنتز کرده و به این نتیجه رسیدند که اکثریت ذرات لاتکس نهایی دارای شکل کروی با اندازه‌هایی کمتر از ۱۰۰ nm می‌باشند. همچنین Deng و Tong [۳۷] سینتیک پلیمریزاسیون مینی‌امولسیون استایرن در حضور ذرات خاک رس را نیز بررسی کردند. Abdollahi و Semsarzadeh نیز اثر نانوذره خاک رس و ماکروآغازگر را بر سینتیک پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن و متیل متاکریلات مورد بررسی قرار دادند [۳۸]. سنتز موفقیت‌آمیز نانوکامپوزیت پراکنشی پلی‌متیل متاکریلات/خاک رس به روش ATRP نیز توسط Bottcher و همکارانش [۳۹] گزارش شده است. Samakande و همکارانش [۴۰] توانستند دو نوع نانوکامپوزیت کپسوله شده پلی‌استایرن/خاک رس را با استفاده از روش RAFT در سیستم مینی‌امولسیون تهیه کنند.

در این پژوهش لاتکس یکنواخت در جای نانوکامپوزیت پلی‌استایرن/خاک رس اصلاح‌شده (Cloisite 30B) به روش RATRP در سیستم مینی‌امولسیون تهیه شده و مشخصات نانوکامپوزیت حاصله مورد مطالعه و بررسی قرار می‌گیرد (شکل ۱).

قرار گرفته است. از جمله خواص ویژه آن می‌توان به توانایی بالا در کپسوله‌کردن مواد معدنی و سهولت در فرآیند هسته‌زایی اشاره کرد. ویژگی ثانویه ذکر شده به طور مشخص این روش را از پلیمریزاسیون امولسیون که از فرآیند هسته‌زایی پیچیده‌ای برخوردار است، متمایز می‌کند. در پلیمریزاسیون مینی‌امولسیون تنها قطرات مونومری به عنوان مکان‌های هسته‌زایی در نظر گرفته می‌شوند. حال آنکه در پلیمریزاسیون امولسیون علاوه بر قطرات، مایسل‌ها نیز در محیط حضور دارند که این امر مشکلاتی را در تعیین محل هسته‌گذاری به همراه خواهد داشت. ضمن اینکه در پلیمریزاسیون مینی‌امولسیون، مشکلات مربوط به انتقال جرم (که در پلیمریزاسیون امولسیون وجود دارد) نیز با توجه به مکانیسم هسته‌زایی مرتفع گردیده است [۲۵].

تطابق تعادل مربوط به ATRP با سیستم انتخابی برای پلیمریزاسیون به واسطه اصلاح لیگاند متعلق به کمپلکس فلزی، یکی دیگر از ویژگی‌های قابل توجه این روش است [۳۳]. امروزه این مسأله کاملاً پذیرفته شده که هر لیگاندی که در سیستم‌های توده‌ای و یا محلولی موفق عمل می‌کند، الزاماً نمی‌تواند برای سیستم‌های پراکنده آبی نیز مؤثر واقع شود. تنها آن دسته از لیگاندها می‌توانند در سیستم‌های پراکنده آبی موفق باشند که ضمن تشکیل کمپلکس مؤثر با فلز واسطه، در فاز آلی نیز محلول باشند [۳۴]. به همین دلیل در این بررسی از لیگاند آب‌گریز dNbpy جهت



شکل ۱- روش تهیه لاتکس نانوکامپوزیت پلی‌استایرن به روش RATRP

بخش تجربی

مواد

استایرن (Aldrich، ۹۹٪) از ستون پر شده با آلومین خنثی به منظور حذف بازدارنده‌ها عبور داده شد. خاک رس (Cloisite 30B) برای تبخیر رطوبت موجود، به مدت ۲۴ ساعت در آون خلاء در دمای °C ۶۵ قرار گرفت. سایر ترکیبات شامل برمید مس (Fluka، CuBr₂، II، ۹۹٪)، ۴و۴-دی نونیل-۲و۲-بای پیریدین (Aldrich، dNbpy، ۹۷٪)، هگزادکان (Aldrich، ۹۹٪)، تتراهیدروفوران (Merck، ۹۹٪)، ۲و۲-آزوبیس ایزو بوتیرو نیتریل (Acros، AIBN)، ستیل تری متیل آمونیوم برماید (Merck، CTAB، ۹۷٪) و آلومینا (Aldrich، ۹۹٪) بدون هیچ گونه عملیات اضافی مورد استفاده قرار گرفتند.

تهیه پلی استایرن به روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم معکوس در سیستم مینی امولسیون

برای تهیه پلی استایرن، ابتدا مقادیر ۰/۰۳۸ gr از CuBr₂ (۰/۱۷۴ میلی مول) به همراه ۰/۱۴۲ gr از dNbpy (۰/۳۴۹ میلی مول) جهت تشکیل کاتالیست فلز انتقالی به ظرف شیشه‌ای کوچک دربسته‌ای که محتوی ۸ ml مونومر استایرن (۰/۶۹۸۲ میلی مول) و ۰/۳۷ ml هگزادکان (۱/۲۸ میلی مول) بوده است، اضافه شدند (مقادیر با توجه به نسبت‌های مولی بهینه شده حاصل شداند). مخلوط حاصل به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط برای تشکیل محلول همگن سبز رنگ تحت اختلاط قرار داده شد. از آنجایی که آغازگر مورد استفاده در این تحقیق محلول در فاز آلی است، لازم است قبل از فرآیند همگن سازی به محلول افزوده شود. بنابراین مقدار ۰/۰۲۸۶ gr از AIBN (۰/۱۷۴ میلی مول) نیز تحت اختلاط به محلول فوق اضافه شد. محلول آبی مورد استفاده نیز در اثر اختلاط میزان ۰/۳ گرم از CTAB به ۴۸ ml آب دیونیزه تشکیل شد (مخلوط

به مدت یک ساعت جهت تشکیل محلول شفاف تحت اختلاط قرار داده شد). سپس محلول آبی محتوی ماده فعال سطحی به تدریج و تحت اختلاط به محلول آلی از پیش تهیه شده، اضافه گردید. محلول حاصل به مدت ۱۵ دقیقه تحت اختلاط شدید قرار داده شده و سپس برای همگن سازی تحت اولتراسونیک قرار گرفت. بعد از فرآیند همگن سازی، محلول حاصل به سرعت به راکتور شیشه‌ای دو جداره مجهز به مبرد و شیر ورودی نیتروژن منتقل شد. آنگاه ورودی‌های راکتور توسط درپوش‌های لاستیکی بسته شد. سپس محیط واکنش سه بار عاری از اکسیژن شده و با گاز نیتروژن پر گردید. در ادامه دمای راکتور به °C ۹۰ و طی مدت زمان ۲۰ ساعت پلیمر مطلوب تشکیل شود. در ابتدای فرآیند، محیط واکنش به رنگ سبز روشن درآمده بود، اما به تدریج با پیشرفت واکنش، محیط به قهوه‌ای روشن تغییر رنگ پیدا کرد.

تهیه درجای نانوکامپوزیت پلی استایرن به روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم معکوس

برای تهیه نانوکامپوزیت پلی استایرن، ابتدا میزان دلخواه خاک رس (۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی نسبت به مونومر) با مونومر استایرن (۴ میلی لیتر، ۰/۳۴۹ میلی مول) برای مدت زمان مناسب متورم می شود. سپس این محلول به محلول آلی محتوی کمپلکس فلزی (عیناً مراحل فرآیند ذکر شده در بخش پیشین انجام می گیرد، با این تفاوت که در این مرحله از ۴ میلی لیتر مونومر استایرن استفاده می شود) اضافه شده و پس از اینکه دقایقی تحت اختلاط قرار گرفت، همان مراحل سنتز پلیمر خالص تکرار می گردد. نام گذاری نمونه‌های پلیمری و نانوکامپوزیتی بر اساس نحوه تهیه و درصد نانوذره در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- نام گذاری نمونه‌های پلیمری و نانوکامپوزیتی

نام نمونه	روش تهیه	میزان خاک رس (درصد وزنی)	مدت زمان اختلاط مونومر با خاک رس
PS	ATRP	۰	-----
PSNM 0.5	ATRP درجا	۰/۵	۱۴ ساعت
PSNM 1	ATRP درجا	۱	۱۴ ساعت
PSNM 2	ATRP درجا	۲	۱۴ ساعت

و با استفاده از اشعه با طول موج $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ و در دمای اتاق به دست آمدند. سرعت اسکن معادل با $0.2^\circ/\text{s}$ درجه بر ثانیه و ولتاژ و جریان به ترتیب برابر با 35 kV و 20 mA مورد استفاده قرار گرفت. طیف FTIR با استفاده از دستگاه Bomem FTIR-Spectrophotometer در محدوده طول موج $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ به دست آمد. به طور متوسط برای هر نمونه، ۸ بار اسکن انجام شد. نمونه‌ها جهت آزمایش فوق با استفاده از پخش شدن پودر نانوکامپوزیت و یا نمونه پلیمری در قرص KBr و سپس قرارگیری تحت فشار $0.1^\circ/\text{s}$ تور آماده شدند. طیف رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) نیز برای نمونه پلیمری و نمونه‌های استخراج شده از نانوکامپوزیت‌ها گرفته شد. ابتدا نمونه‌ها در حلال کلروفرم دوتره (CDCl_3) حل شده و سپس طیف آنها با دستگاه HNMR-Spectrophotometer Bruker با فرکانس 300 MHz مگاهرتز جمع آوری شد. تعداد اسکن به ازای هر نمونه 10 بار بود که با تأخیر زمانی یک ثانیه انجام شد. برای بررسی ساختار و شکل نمونه پودری سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM Philips XL30) ساخت کشور هلند با ولتاژ 17 kv برای شتاب دادن الکترون استفاده شد. همچنین برای پوشش سطح نمونه‌ها با طلا به روش رسوب‌دهی فیزیکی بخار (P.V.D) از دستگاه لایه نشانی طلا مدل SCDOOS، ساخت شرکت BAL-TEC از کشور سوئیس استفاده گردید.

نتایج و بحث

لاتکس یکنواخت و پایدار نانوکامپوزیت پلی‌استایرن/خاک رس به شکل درجا و با استفاده از روش RATRP در سیستم مینی‌امولسیون با موفقیت تهیه شد. در این بررسی جهت حصول اطمینان از هسته‌زایی در تمام یا اکثریت قطرات مونومری از آغازگر محلول در مونومر، AIBN، استفاده شد. اگر چه مواد فعال سطحی غیر یونی مانند Brij98 به عنوان پایدارکننده‌های رایج در سیستم‌های پراکنده آبی به شمار می‌روند [۴۱ و ۴۲]، اما استفاده از این ماده فعال سطحی در این بررسی به جهت دمای بالای پلیمریزاسیون با موفقیت چندانی همراه نخواهد بود. این مسأله به اثبات رسیده است که جدایش فازی در دماهای

جداسازی زنجیرهای پلیمری از صفحات خاک رس و حذف کاتالیست

برای جداسازی زنجیرهای پلیمری از صفحات خاک رس، ابتدا نمونه‌ها در حلال تترا هیدرو فوران حل شدند. سپس به وسیله اولتراسانتریفیوژ با سرعت بالا و عبور محلول از فیلترهای $0.2 \mu\text{m}$ میکرونی، صفحات خاک رس از زنجیرهای پلیمر جدا شد. در مرحله بعد، عبور محلول از ستون آلومینا منجر به حذف کاتالیست از محلول شد.

تعیین مشخصات

اندازه قطرات و ذرات مینی‌امولسیون و توزیع اندازه آنها با دستگاه تفرق نور لیزر (DLS, Malvern Nano Zetasizer ZS 90, UK) با زاویه تفرق 176° اندازه‌گیری شد. قطر گزارش شده، اندازه متوسط ذره بر اساس شدت-وزن (z-average) ذرات می‌باشد و نتیجه دو بار اندازه‌گیری است که مقدار خطای دستگاه کمتر از 3% تخمین زده شد. همچنین برای این اندازه‌گیری‌ها، به منظور جلوگیری از اثر رقت روی اندازه ذرات و پایداری آنها، ابتدا نمونه‌های مینی‌امولسیون با محلول آبی ماده فعال سطحی با همان غلظتی که برای تهیه مینی‌امولسیون مادر به کار رفته بود، رقیق شدند. تهیه مینی‌امولسیون با استفاده از دستگاه التراسونیک پروب‌دار (Hielscher UIP1000hd, 20 kHz, Germany) انجام شد. میزان تبدیل نهایی مونومر با استفاده از روش وزن‌سنجی تعیین گردید. برای تعیین متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی و توزیع آن از روش کروماتوگرافی ژل‌تراوایی (GPC, Waters 2000 Agilent1100) با آشکارگر بر اساس شاخص شکست استفاده شد. ستون‌های مورد استفاده به صورت سری به هم وصل شدند (PLGel $10 \mu\text{m}$, 500\AA , 1000\AA , 10000\AA). ماده مرجع پلی‌استایرن استاندارد بوده و حلال مورد نظر تتراهیدروفوران با دبی 1 ml/min در دمای 30°C بود. از آنجایی که نمونه‌های خروجی از راکتور دارای میزان زیادی کمپلکس فلز انتقالی مس می‌باشند، برای جلوگیری از آسیب دیدن ستون‌های دستگاه GPC و همچنین جلوگیری از خطای احتمالی، نیاز است که یون مس از نمونه‌ها خارج گردد. نمودارهای تفرق اشعه ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه Siemens D5000 در محدوده زاویه $2-10^\circ$ درجه

بر اساس این داده‌ها از یک طرف توزیع یکتایی اندازه قطرات مونومری و ذرات پلیمری اثبات شده و از طرف دیگر نیز محدوده قابل قبول و مناسب اندازه ذرات قطرات به اثبات می‌رسد [۲۵]. نمودار مربوط به توزیع اندازه ذرات نمونه خالص پلیمری و نانوکامپوزیت‌های مربوطه در شکل ۲ رسم شده است.

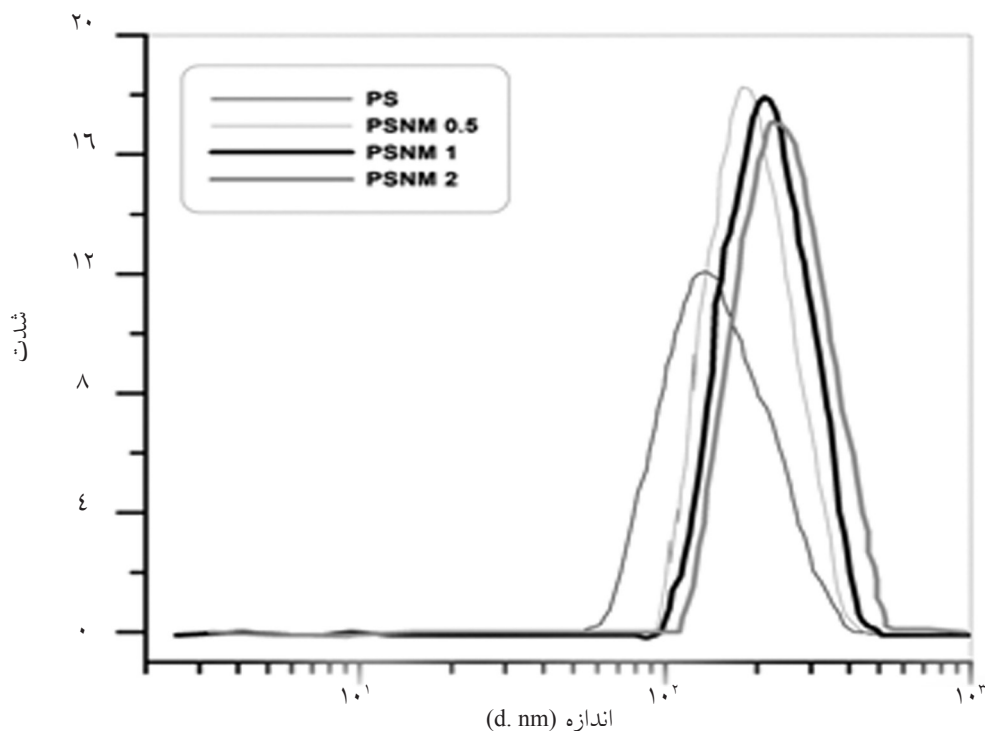
بالا با استفاده از ماده فعال سطحی Brij98 اجتناب ناپذیر است [۴۳]، لذا در این بررسی از ماده فعال سطحی کاتیونی CTAB به عنوان پایدارکننده استفاده شد. با استفاده از نتایج حاصل از دستگاه تفرق نور لیزر (DLS) که در جداول ۲ و ۳ ارائه شده، به وضوح مشخص می‌شود که فرآیند همگن‌سازی با موفقیت خوبی همراه بوده است.

جدول ۲- توزیع اندازه قطرات نمونه پلیمری خالص و نانوکامپوزیت‌ها

نام نمونه	اندازه قطرات (d. nm)	شاخص پراکندگی (PDI)
PS	۱۹۶	۰/۱۳
PSNM 0.5	۲۰۸	۰/۱۸
PSNM 1	۲۵۶	۰/۱۷
PSNM 2	۲۶۲	۰/۱۵

جدول ۳- توزیع اندازه ذرات نمونه خالص پلیمری و نانوکامپوزیت‌ها

نام نمونه	اندازه ذرات (d. nm)	شاخص پراکندگی (PDI)
PS	۱۴۵	۰/۱۱
PSNM 0.5	۱۸۰	۰/۰۷
PSNM 1	۱۹۸	۰/۰۷
PSNM 2	۲۲۶	۰/۱۱



شکل ۲- نمودار توزیع اندازه ذرات نمونه خالص پلیمری و نانوکامپوزیت‌های مربوطه

معادله ۱ به دست می آید [۴۴]:

$$M_n^{theo} = \frac{[M]_0}{[Cu^{II}]_0} \times p \times M_0 \quad (1)$$

که در معادله فوق $[M]_0$ و $[Cu^{II}]_0$ به ترتیب غلظت اولیه مونومر و برماید مس (II)، p درجه تبدیل (که در این بررسی به روش وزن سنجی اندازه گیری شد) و M_0 وزن مولکولی واحد تکراری پلیمر مورد نظر (که در مورد استایرن این مقدار برابر $104/15$ gr است) می باشد.

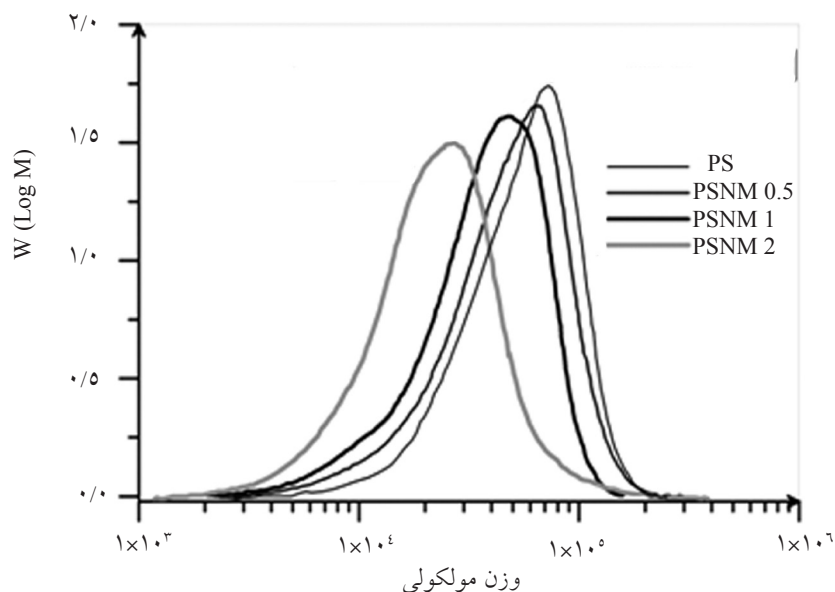
نتایج حاصل از آزمون GPC در شکل ۳ آورده شده است. هم چنان که از نتایج برمی آید، همه نمونه ها، چه نمونه پلیمری خالص و چه نانوکامپوزیت ها با درصد های متفاوت خاک رس، پیک یکتایی با توزیع نسبتاً باریک نشان داده اند. داده های استخراج شده از این نمودارها در جدول ۴ خلاصه شده است. این جدول وزن های مولکولی و شاخص پراکندگی نمونه های پلیمری و نانوکامپوزیتی را نشان می دهد.

با توجه به مقادیر عددی ارائه شده در جداول ۲ و ۳ می توان دریافت که با افزایش میزان نانو ذره در لاتکس پلیمری، مقدار اندازه متوسط قطرات و ذرات نیز به تدریج افزایش پیدا می کند که این امر می تواند شاهدهی بر جای گیری صفحات خاک رس در داخل قطرات مونومری و ذرات پلیمری باشد [۳۶].

بر اساس داده های حاصل از آزمایش کروماتوگرافی ژل تراویسی (GPC) امکان محاسبه وزن مولکولی متوسط عددی، وزن مولکولی متوسط وزنی و همچنین شاخص پراکندگی نمونه های پلیمری و نانوکامپوزیتی پس از جدایش صفحات نانو از ماتریس پلیمری و حذف کاتالیست فراهم می گردد. در محاسبه وزن مولکولی از طریق تئوری نیاز به در دست داشتن درجه تبدیل می باشد؛ لذا وزن مولکولی عددی تئوری از طریق داده های حاصل از وزن سنجی به دست آمد. وزن مولکولی تئوری از طریق

جدول ۴- نتایج استخراج شده از آزمون GPC

شاخص پراکندگی	متوسط وزنی وزن مولکولی ($g \cdot mol^{-1}$)	متوسط عددی وزن مولکولی ($g \cdot mol^{-1}$)		درصد تبدیل	زمان واکنش (hr)	نام نمونه
		تجربی	تئوری			
۱/۵۴	۶۰۰۴۵	۳۸۸۴۵	۴۰۸۲۹	۹۸	۲۰	PS
۱/۵۴	۵۲۹۱۵	۳۴۳۶۱	۳۳۷۴۶	۸۱	۲۰	PSNM 0.5
۱/۵۷	۲۴۷۹۸	۲۷۲۶۰	۲۴۹۹۷	۶۰	۲۰	PSNM 1
۱/۶۳	۲۶۹۲۷	۱۶۴۸۷	۱۷۹۱۵	۴۳	۲۰	PSNM 2



شکل ۳- نمودار توزیع وزن مولکولی نمونه پلیمری خالص و سایر نانوکامپوزیت ها

[۱۷]. نیروی چسبندگی بین صفحات خاک رس نیز از نوع نیروی واندروالسی و نیروی ضعیف دوقطبی می‌باشد. بر اساس داده‌های روش XRD، امکان بررسی نحوه پراکنش صفحات خاک رس در ماتریس پلیمری فراهم می‌گردد. بدین صورت که در نواحی که صفحات خاک رس به طور کامل از هم جدا شده و در ماتریس پلیمری پخش شده‌اند، تفرق اشعه ایکس به دلیل همگونی محیط مشاهده نمی‌شود. اما در نواحی که صفحات از هم جدا نشده‌اند و یا در طول هم لغزیده و پراکنده نشده‌اند، تفرق اشعه ایکس مشاهده می‌شود. با توجه به زاویه تفرق، امکان محاسبه فاصله بین صفحات خاک رس نیز فراهم می‌گردد. در حالت کلی فاصله بین صفحات در اثر نفوذ مولکول‌های مونومر و یا زنجیرهای پلیمری می‌تواند افزایش پیدا کند. محاسبه فاصله بین صفحات خاک رس با استفاده از معادله Bragg امکان‌پذیر است [۲۰]:

$$d = \lambda / (2 \sin \theta) \quad (2)$$

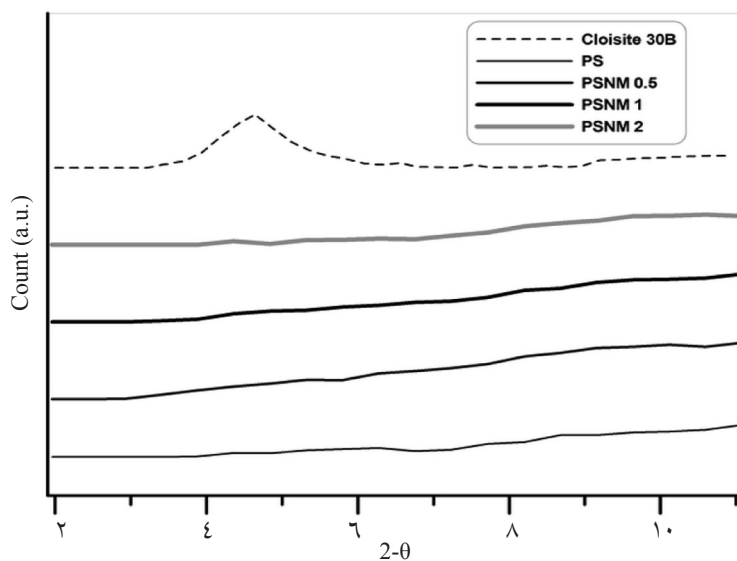
در این معادله d فاصله بین لایه‌ای، λ طول موج اشعه ایکس و θ زاویه تفرق می‌باشد.

با توجه به شکل ۴ مشاهده می‌شود که هیچ‌کدام از نمونه‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده پیک خاصی را در محدوده ۶-۴ درجه (محدوده مورد انتظار) نشان نداده‌اند، که این امر بیان‌گر افزایش فاصله میان صفحات خاک رس به واسطه نفوذ زنجیرهای پلیمری به داخل فضاهای میان این صفحات (گالری) است. لذا، می‌توان نتیجه گرفت که ذرات نانو به صورت کاملاً همگن در ماتریس پلیمر پخش شده‌اند و محصول نانوکامپوزیت پراکنشی، حاصل شده است. البته واضح است که پلی‌استایرن خالص نیز به دلیل عدم حضور صفحات خاک رس هیچ‌گونه پیک تفرقی نشان نمی‌دهد (با توجه به روی هم قرارگیری نمودارها، مقادیر محور عمودی دلخواه می‌باشند).

شکل ۵ طیف FTIR مربوط به نمونه خالص پلیمری و همچنین طیف مربوط به نمونه نانوکامپوزیتی محتوی ۱٪ وزنی نانوذره را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از طیف‌های FTIR و همچنین اعداد موجی مربوط به پیوندهای قطبی موجود در نمونه‌ها در جدول ۵ ارائه شده است. (با توجه به روی هم قرارگیری نمودارها، مقادیر محور عمودی دلخواه می‌باشند).

توافق مناسب میان وزن مولکولی متوسط عددی تجربی و تئوری، مقادیر عددی شاخص پراکندگی و تغییر رنگ محیط واکنش از سبز روشن به قهوه‌ای روشن در ابتدای واکنش، نشان‌دهنده کنترل‌پذیری و زنده بودن فرآیند پلیمریزاسیون می‌باشد [۴۵ و ۴۶]. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش خاک رس به سیستم، میزان تبدیل و وزن مولکولی محصولات کاهش می‌یابد. این کاهش به این دلیل است که هنگامی که رادیکال‌ها در حضور نانو ذره رسی تولید می‌شوند، به شکل برگشت ناپذیر با گروه‌های عاملی موجود در سطح نانو ذره درگیر شده و با شرکت در واکنش اختتام از مسیر اصلی فرآیند خارج می‌شوند [۴۰]. واضح است با افزایش میزان نانو ذره در ماتریس پلیمری، احتمال این واکنش‌های برگشت ناپذیر افزایش یافته و به موازات آن میزان تبدیل و وزن مولکولی محصولات نیز کاهش بیشتری نشان می‌دهند. همچنین کاهش قابلیت نفوذ مونومرها و رادیکال‌ها در اثر وجود نانو ذرات رسی نیز می‌تواند عامل موثر دیگری در کاهش میزان تبدیل با افزایش خاک رس در ماتریس پلیمر به شمار آید. از طرفی به دلیل اینکه نانوذره یک ناخالصی در محیط پلیمریزاسیون محسوب می‌شود، باعث بالا رفتن شاخص پراکندگی و در نتیجه پهن شدن توزیع وزن مولکولی می‌گردد. همچنین با افزایش میزان نانو ذره در ماتریس پلیمری، این افزایش در شاخص پراکندگی نیز واضح‌تر خواهد شد. بنابراین حضور نانوذره تا حد کمی از خصلت زنده بودن و کنترل‌پذیری پلیمریزاسیون نسبت به پلیمریزاسیون خالص استایرن می‌کاهد. توجه به این نکته نیز ضروری است که مقدار نسبتاً بالای مقادیر شاخص پراکندگی، به دمای بالای پلیمریزاسیون و رفتار شرکت‌پذیری غیر فعال‌کننده‌ها در این دما مربوط می‌شود. به طور کلی در دمای بالا، میزان شرکت‌پذیری غیر فعال‌کننده‌ها در فاز آلی کاهش می‌یابد که این امر منجر به کاهش کنترل‌پذیری فرآیند پلیمریزاسیون و افزایش مقدار شاخص پراکندگی خواهد شد [۴۵].

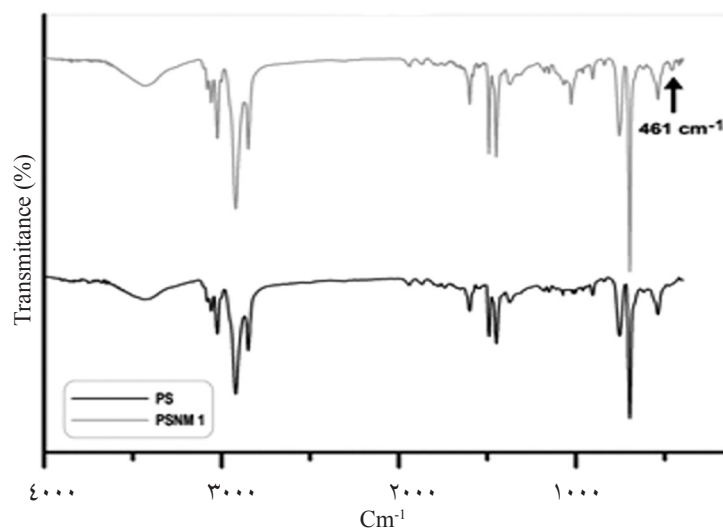
خاک رس مورد استفاده در این تحقیق متعلق به خانواده ۱:۲ فیلسیلیکات‌ها می‌باشد. ساختار کریستالی این دسته از مواد، شامل یک لایه هشت وجهی هیدروکسید آلومینیوم است که بین دو لایه چهار وجهی اکسید سیلیکون ساندریج شده است



شکل ۴- نمودار تفرق اشعه X نمونه پلیمری خالص و نانوکامپوزیت‌های آن

جدول ۵- عدد موجی مربوط به برخی از پیوندها در نمونه‌های پلیمری و نانوکامپوزیتی

نام نمونه		باند شیمیایی
PSNM 1	PS	Phenyl Ring
۶۹۷	۶۹۸	
۱۶۰۰-۱۴۹۲-۱۴۵۱	۱۶۰۰-۱۴۹۱-۱۴۵۰	C=C
۳۱۰۰-۲۸۵۰	۳۱۰۰-۲۸۵۰	Aromatic C-H
۱۰۲۸	-----	Si-O
۴۶۱	-----	Al-O
۳۴۲۰	۳۴۴۰	O-H
۷۵۶	۷۵۴	C-Br

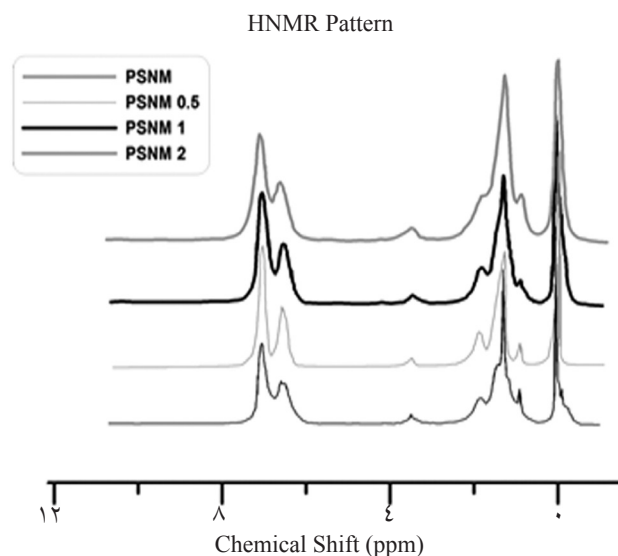


شکل ۵- طیف FTIR نمونه پلیمری خالص و نانوکامپوزیت محتوی ۱٪ خاک رس

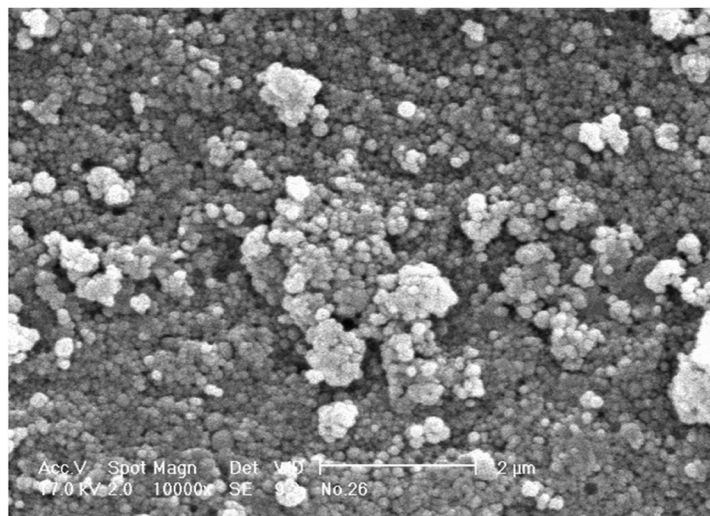
نتایج حاصل از آزمون HNMR برای نمونه خالص پلیمری و نانوکامپوزیت های آن در شکل ۶ رسم شده است. پیک مشاهده شده در ناحیه ۶/۷-۷/۱ ppm مربوط به حلقه فنیل و پیک های مشاهده شده در ناحیه ۲/۳-۰/۵۴ ppm نیز متعلق به متیلن و کربن های نوع سوم موجود در ساختمان پلی استایرن هستند. بنابراین شکل گیری کاملاً موفق پلی استایرن در این سیستم با این نتایج تائید می شود. نکته حائز اهمیت، مشاهده پیکی در ناحیه ۳/۵۴ ppm است که مربوط به هیدروژن های واحدهای انتهایی است که هالوژن به کربن آن متصل می باشد. وجود این پیک شاهد قدرتمندی دال بر ماهیت زنده فرآیند پلیمریزاسیون انجام گرفته، محسوب می شود.

آزمون SEM یکی از کارآمدترین روش های بررسی مورفولوژی سطحی به شمار می رود. در شکل ۷ تصویر حاصل از آزمون SEM نمونه نانوکامپوزیتی حاوی ۱٪ خاک رس ارائه شده است. لازم به ذکر است که نمونه به شکل پودری جامد و خشک شده تحت تست SEM قرار گرفت. همان گونه که مشاهده می شود، ذرات دارای مورفولوژی سطحی کروی بوده و از پراکندگی یکنواختی نیز برخوردارند. اندازه ذرات مشاهده شده در محدوده ۲۰۰ nm قرار دارد. این نتایج که به خوبی تائید کننده داده های حاصل از آزمون DLS است، نیز می تواند شاهدهی برای موفقیت پلیمریزاسیون مینی امولسیون انجام گرفته، باشد.

پیک مربوط به عدد موجی $2850-3100 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به نوسان باند C-H غیراشباع حلقه فنیل استایرن می باشد. همچنین نوسان خارج از صفحه حلقه فنیل در حدود اعداد موجی ۶۹۷ و 538 cm^{-1} مشاهده می شود. نوسانات مربوط به پیوند O-H نانوذره خاک رس در حدود عدد موجی 3400 cm^{-1} ملاحظه می گردد. پیک مشابهی در نمونه خالص پلیمری نیز مشاهده می شود که این پیک و همچنین پهن بودن پیک مشابه در نمونه نانوکامپوزیتی، مربوط به وجود مقادیر ناچیز رطوبت در نمونه هاست که علی رغم تلاش فراوان جهت حذف آن، همچنان در نمونه ها باقی مانده است. نوسانات مربوط به باند Si-O نانوذره خاک رس در حدود عدد موجی 1028 cm^{-1} ملاحظه می گردد. این پیک تنها در نمونه محتوی نانوذره مشاهده می شود که این امر خود گواهی بر جای گیری موفق نانوذرات رسی در ماتریس پلیمری است. همچنین مشاهده پیک مربوط به نوسانات Al-O در عدد موجی حدود 461 cm^{-1} در نمونه نانوکامپوزیتی نیز مؤید همین مسأله است. حضور پیک در محدوده عدد موجی 755 cm^{-1} که بیانگر حضور باند C-Br است، نشان دهنده طبیعت زنده انتهای زنجیری می باشد. با استفاده از خاصیت زنده زنجیر (حضور باند C-Br) است که امکان سنتز کوپلیمر بلوک، پیوندی، شاخه ای، ستاره ای و ... فراهم می گردد. داده های استخراج شده از طیف های FTIR در جدول ۵ ارائه شده اند.



شکل ۶- طیف HNMR نمونه پلیمری خالص و سایر نمونه های نانوکامپوزیتی



شکل ۷- تصویر SEM نمونه نانوکامپوزیتی محتوی ۱٪ نانوذره رس

خالص استایرن می‌کاهد. مطابق نتایج آزمون XRD تمامی نانوکامپوزیت‌های تهیه‌شده به روش پلیمریزاسیون درجا، ساختار پراکنشی دارند. پیک مربوط به پیوند Al-O و باند Si-O در طیف FTIR بیان‌گر قرارگیری موفق نانوذره در ماتریس پلیمری است. همچنین حضور پیک در محدوده عدد موجی 755 cm^{-1} که موید حضور باند C-Br است، نشان‌دهنده طبیعت زنده انتهای زنجیر می‌باشد. با توجه به نتایج آزمون HNMR، شکل‌گیری موفق پلیمر پلی‌استایرن و همچنین ماهیت زنده و کنترل پذیری سیستم به اثبات رسید. تصویر SEM نیز بیان‌گر پلیمریزاسیون مینی‌امولسیون موفقی و تهیه لاتکس یکنواختی از ذرات کروی شکل با محدوده اندازه 200 nm می‌باشد.

نتیجه‌گیری

لاتکس یکنواخت نانوکامپوزیت پلی‌استایرن/ خاک رس با استفاده از روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم معکوس در سیستم مینی‌امولسیونی تهیه گردید. نتایج آزمون DLS موفقیت فرآیند همگن‌سازی و توزیع یکنواخت اندازه قطرات و ذرات را به اثبات رساند. تمامی نمونه‌های سنتزی اعم از پلیمر خالص و نانوکامپوزیت‌ها، پیک یکتایی در آزمون GPC نشان دادند. همچنین کاهش در میزان تبدیل نهایی مونومر و وزن مولکولی نمونه‌ها با افزایش میزان خاک رس مشاهده گردید. وجود نانوذره باعث بالا رفتن شاخص پراکندگی و در نتیجه پهن شدن توزیع وزن مولکولی می‌گردد. بنابراین حضور نانوذره تا حدی از خصلت زنده بودن پلیمریزاسیون نسبت به پلیمریزاسیون

مراجع

- [1]. Ray S.S., and Okamoto M., "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing", Prog. Polym. Sci., Vol. 28, pp. 1539-1641, 2003.
- [2]. Fu X., and Qutubuddin S., "Polymer-clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene", Polymer, Vol. 42, pp. 807-813, 2001.
- [3]. Lan T., and Pinnavaia T.J., "Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites", Chem. Mater., Vol. 6, pp. 2216-2219, 1994.
- [4]. Wang Z., and Pinnavaia T.J., "Hybrid organic-Inorganic Nanocomposites: Exfoliation of Magadiite Nanolayers

- in an Elastomeric Epoxy Polymer*", Chem. Mater., Vol. 10, pp. 1820-1826, 1998.
- [5]. Messersmith P., and Giannelis E.P., "Synthesis and Characterization of Layered Silicate-Epoxy Nanocomposites", Chem. Mater., Vol. 6, pp. 1719-1725, 1994.
- [6]. Jang B.N., Costache M., and Wilkie C.A., "The relationship between thermal degradation behavior of polymer and the fire retardancy of polymer/clay nanocomposites", Polymer, Vol. 46, pp. 10678-10687, 2005.
- [7]. Zhu J., Morgan A.B., Lamelas F.J., and Wilkie C.A., "Fire properties of polystyrene-clay nanocomposites", Chem. Mater., Vol. 13, pp. 3774-3780, 2001.
- [8]. Caruso F., Spasova M., Susha A., Giersig H., and Caruso R.A., "Magnetic nanocomposite particles and hollow spheres constructed by a sequential layering approach", Chem. Mater., Vol. 13, pp. 109-116, 2001.
- [9]. Hu Y.Q., Wu H.P., Gonsalves K.E., and Merhari L., "Nanocomposite resists for electron beam nanolithography", Microelectron Eng., Vol. 56, pp. 289-294, 2001.
- [10]. Nazarenko S., Meneghetti P., Julmon P., Olson B., and Qutubuddin S., "Gas Barrier of Polystyrene Montmorillonite Clay Nanocomposites: Effect of Mineral Layer Aggregation", J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., Vol. 45, pp. 1733-1753, 2007.
- [11]. Shia D., Hui C.Y., Burnside S.D., and Giannelis E.P., "An interface model for the prediction of Young's modulus of layered silicate-elastomer nanocomposites", Polym. Composites, Vol. 19, pp. 608-617, 1998.
- [12]. Marius C., Heidecker M. J., Manias E., and Wilkie A., "Preparation and characterization of poly (ethylene terephthalate)/clay nanocomposites by melt blending using thermally stable surfactants", Polym. Adv. Technol., Vol. 17, pp. 764-771, 2006.
- [13]. Ginzburg V., Singh C., and Balazs C., "Theoretical Phase Diagrams of Polymer/Clay Composites: The Role of Grafted Organic Modifiers", Macromolecules, Vol. 33, pp. 1089-1099, 2000.
- [14]. Paul D.R., and Robeson L.M., "Polymer nanotechnology: nanocomposites", Polymer, Vol. 49, pp. 3187-3204, 2008.
- [15]. Hasegawa N., Okamoto H., Kawasumi M., and Usuki A., "Preparation and mechanical properties of polystyrene-clay hybrids", J. Appl. Polym. Sci., Vol. 74, pp. 3359-3364, 1999.
- [16]. Kim H., Lee W., Jang C., Choi J., and Jhon S., "Synthesis and Rheology of Intercalated Polystyrene/Na⁺-Montmorillonite Nanocomposites", Macromol. Rapid. Commun., Vol. 23, pp. 191-195, 2002.
- [17]. Nguyen Q., and Baird D., "Preparation of polymer-clay nanocomposites and their properties", Adv. Polym. Technol., Vol. 25, pp. 270-285, 2006.
- [18]. Alexandre M., and Dubois Ph., "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and use of a new class of materials", Mat. Sci. Eng., Vol. 28, pp. 1-63, 2000.
- [19]. Roghani-Mamaqani H., Najafi M., Salami-Kalajahi M., and Haddadi-Asl V., "Synthesis and characterization of clay dispersed polystyrene nanocomposite via ATRP", Polym. Composites, Vol. 31, pp. 1829-1837, 2010.
- [20]. Roghani-mamaqani H., Haddadi-Asl V., Najafi M., and Salami-kalajahi M., "Preparation of tailor-made polystyrene nanocomposite with mixed clay-anchored and free chains via atom transfer radical polymerization", AIChE J, Vol. 57, pp. 1873-1881, 2011.

- [21]. Wang D., Zhu J., Yao Q., and Wilkie A., "A Comparison of Various Methods for the Preparation of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Clay Nanocomposites", *Chem. Mater.*, Vol. 14, pp. 3837–3843, 2002.
- [22]. Liu G., Zhang L., Zhao D., and Qu X., "Bulk polymerization of styrene in the presence of organomodified montmorillonite", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 98, pp. 1932-1937, 2005.
- [23]. Diaconu G., Paulis M., and Leiza J., "High Solids Content Waterborne Acrylic/ Montmorillonite Nanocomposites by Miniemulsion Polymerization", *Macromol. React. Engin.*, Vol. 2, pp. 80-89, 2008.
- [24]. Braunecker W., and Matyjaszewski K., "Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives", *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 32, pp. 93-146, 2007.
- [25]. Qiu J., Charleux B., and Matyjaszewski K., "Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems", *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 26, pp. 2083-2134, 2001.
- [26]. Wang S., and Matyjaszewski K., "Controlled/»living» radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 117, pp. 5614-5615, 1995.
- [27]. Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., and Higashimura T., "Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/ Dichlorotris- (triphenylphosphine) ruthenium(II)/ Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization", *Macromolecules*, Vol. 28, pp. 1721-1723, 1995.
- [28]. Benoit D., Chaplinski V., Braslau R., and Hawker J., "Development of a Universal Alkoxyamine for "Living" Free Radical Polymerizations", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 121, pp. 3904-3920, 1999.
- [29]. Qu Y., Su Y., Sun J., and Wang K., "Preparation of Poly (styrene- block-acrylamide) /Organic Montmorillonite Nanocomposites via Reversible Addition– Fragmentation Chain Transfer", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 110, pp. 387–391, 2008.
- [30]. Chiefar J., Chong K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T., Mayadunne A., Meijs F., Moad L., Moad G., Rizzardo E., and Thang H., "Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process", *Macromolecules*, Vol. 31, pp. 5559-5562, 1998.
- [31]. Jakubowski W., and Matyjaszewski K., "Activator Generated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization", *Macromolecules*, Vol. 38, pp. 4139- 4146, 2005.
- [32]. Jakubowski W., Min K., and Matyjaszewski K., "Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene", *Macromolecules*, Vol. 39, pp. 39- 45, 2006.
- [33]. Matyjaszewski K., and Xia J., "Atom transfer radical polymerization", *Chem. Rev.*, Vol. 101, pp. 2921-2990, 2001.
- [34]. Min K., and Matyjaszewski K., "Atom transfer radical polymerization in aqueous dispersed media", *Cent. Eur. J. Chem.*, Vol. 7(4), pp. 657-674, 2009.
- [35]. Tong Zh., and Deng Y., "Synthesis of polystyrene encapsulated nanosaponite composite latex via miniemulsion polymerization", *Polymer*, Vol. 48, pp. 4337-4343, 2007.
- [36]. Tong Zh., and Deng Y., "Synthesis of water-based polystyrene-nanoclay composite suspension via miniemulsion polymerization", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 45, pp. 2641-2645, 2006.

- [37]. Tong Zh., and Deng Y., "Kinetics of miniemulsion polymerization of styrene in the presence of organoclays", *Macromol. Mater. Eng.*, Vol. 293, pp. 529-537, 2008.
- [38]. Abdollahi M., and Semsarzadeh M.A., "Effect of nanoclay and macroinitiator on the kinetics of atom transfer radical homo- and copolymerization of styrene and methyl methacrylate initiated with CCl₃-terminated poly (vinyl acetate) macroinitiator", *Eur. Polym. J.*, Vol. 45, pp. 985-995, 2009.
- [39]. Bottcher H., Hallensleben M.L., Nu S., Wurm H., Bauer J., and Behrens P., "Organic/inorganic hybrids by <living>/controlled ATRP grafting from layered silicates", *J. Mater. Chem.*, Vol. 12, pp. 1351-1354, 2002.
- [40]. Samakande A., Sanderson R., and Hartmann P., "Encapsulated clay particles in polystyrene by RAFT mediated miniemulsion polymerization", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, Vol. 46, pp. 7114-7126, 2008.
- [41]. Min K., Gao H., and Matyjaszewski K., "Development of an ab initio emulsion atom transfer radical polymerization: from microemulsion to emulsion", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 128, pp. 10521-10526, 2006.
- [42]. Eslami H., and Zhu Sh., "Emulsion atom transfer radical polymerization of 2-ethylhexyl methacrylate", *Polymer*, Vol. 46, pp. 5484-5493, 2005.
- [43]. Simms R.W., & Cunningham M.F., "Reverse atom transfer radical polymerization of butyl methacrylate in a miniemulsion stabilized with a cationic surfactant", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, Vol. 44, pp. 1628-1634, 2006.
- [44]. Li M., and Matyjaszewski K., "Reverse atom transfer radical polymerization in miniemulsion", *Macromolecules*, Vol. 36, pp. 6028-6035, 2003.
- [45]. Matyjaszewski K., Qiu J., Tsarevsky N., and Charleux B., "Atom transfer radical polymerization of n-Butyl Methacrylate in an aqueous dispersed system: A miniemulsion approach", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, Vol. 38, pp. 4724-4734, 2000.
- [46]. Kia Zh., Hongwen Zh., Hongtu L., and Jiangyuan W., "Reverse atom transfer radical polymerization of styrene in emulsion initiated by AIBN or V50", *Chinese science bulletin*, Vol. 50(14), pp. 1445-1448, 2005.