

بررسی اثر نانولایه خاک رس بر سینتیک پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن

پژوهش‌فست

سال بیستم
شماره ۶۲
صفحه ۱۵-۳، ۱۳۸۹

حسین روغنی ممقانی، وحید حدادی اصل*، محمد نجفی و مهدی سلامی کلجاهی

دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر

haddadi@aut.ac.ir

و بازده شروع‌کننده بزرگتر از ۱ بود و با افزایش میزان خاک رس، کاهش محسوس در وزن مولکولی و افزایش در شاخص پراکندگی آن‌ها مشاهده شد. هم‌چنین در مورد همه نمونه‌ها، شاخص پراکندگی با پیشرفت واکنش باریک‌تر شده به نحوی که از مقادیر بزرگتر از ۲ شروع و در انتهای واکنش به حدود ۲/۱ رسید. نتایج FTIR، نشان دهنده برهم‌کنش بین ذرات نانو و مونومر بود که این برهم‌کنش سبب افزایش سرعت واکنش و شاخص پراکندگی نمونه‌ها با افزایش میزان نانوذره می‌شود.

واژه‌های کلیدی: خاک رس، سینتیک، پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم، زنجیر آزاد، زنجیر اتصال‌یافته

مقدمه

در چند دهه اخیر، پلیمریزاسیون رادیکالی زنده به علت امکان تهیه پلیمرها با ساختار و وزن مولکولی کنترل‌شده و همچنین توزیع وزن مولکولی باریک مورد توجه قرار گرفته است. از میان روش‌های پلیمریزاسیون رادیکالی زنده، روش ATRP، به دلیل میزان حساسیت کمتر به ناخالصی‌ها و آسان بودن شرایط کاری دما و فشار، بیشتر از سایر روش‌های پلیمریزاسیون رادیکالی زنده مورد توجه

چکیده

خاک رس اصلاح‌شده با اصلاح‌کننده دارای باند دوگانه، برای بررسی اثر محدودکنندگی صفحات خاک رس بر پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP) استایرن به کار گرفته شد. زنجیرهای پلیمری آزاد و اتصال‌یافته به صفحات خاک رس به‌عنوان ابزاری برای بررسی اثر محدودکنندگی صفحات نانو بر پلیمریزاسیون به کار گرفته شدند. با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی (GC)، امکان بررسی تغییرات درجه تبدیل و هم‌چنین رسم نمودار سینتیکی فراهم آمد. نمودار سینتیکی خطی حاصله، نشان‌دهنده طبیعت زنده پلیمریزاسیون و میزان غلظت ثابت رادیکال آزاد بود. هم‌چنین نمودار تغییرات متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی و شاخص پراکندگی با استفاده از روش کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) مورد بررسی قرار گرفت. نمودار خطی وزن مولکولی عددی نسبت به درجه تبدیل نیز بیان‌گر ماهیت زنده پلیمریزاسیون بود. وزن مولکولی زنجیرهای آزاد نزدیکتر به مقدار تئوری و بالاتر از زنجیرهای اتصال‌یافته و نیز شاخص پراکندگی زنجیرهای آزاد پایین‌تر از زنجیرهای اتصال‌یافته بود. در مورد زنجیرهای آزاد، بازده شروع‌کننده کوچکتر از ۱ بوده و با افزایش میزان خاک رس وزن مولکولی بالاتری حاصل شد. زنجیرهای اتصال‌یافته، وزن مولکولی پایین‌تر داشته

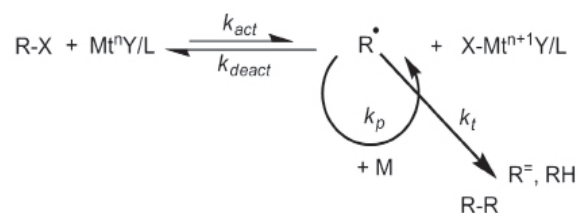
آب در پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم، باعث افزایش سرعت پلیمریزاسیون می‌شود [۳-۷].

امروزه نانولایه‌های خاک رس در ماتریس پلیمری با مقاصد متفاوتی به کار گرفته می‌شود. با توجه به اینکه حضور خاک رس غیر آلی سبب افزایش خواص حرارتی و مکانیکی پلیمر آلی می‌شود، اثرات مختلف نانولایه‌های خاک رس بر خواص پلیمر مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته است [۸]. از آنجا که نانولایه‌های رس دارای گروه‌های عاملی بر روی صفحات خود هستند، می‌توانند در سینتیک واکنش تاثیرگذار باشند. در مطالعات پراکنده‌ای به بررسی اثرات سینتیکی ذرات نانو پرداخته شده است. Kim و همکارانش از روش پلیمریزاسیون امولسیون استفاده کرده و نشان دادند که صفحات نانو اصلاح‌نشده مونت‌موریلونیت باعث افزایش وزن مولکولی پلی استایرن شده و شاخص پراکندگی را کاهش می‌دهند [۹].

Lee و همکارانش به نتیجه مشابهی در مورد پلیمریزاسیون متیل متاکریلات به روش رادیکالی در محیط امولسیون در حضور ذرات نانو دست یافتند [۱۰]. Tong و همکارانش از ساپونیت اصلاح‌شده به عنوان نانولایه در پلیمریزاسیون استایرن در محیط مینی امولسیون استفاده کردند که نتیجه آن کاهش وزن مولکولی و افزایش شاخص پراکندگی در حضور صفحات نانو بود [۱۱]. Haimanti و همکارانش اثر افزایش نانوذرات خاک رس به عنوان یک افزودنی و هم‌چنین افزایش زمان تورم نانوذرات با مونومر اتیل اکریلات را بر وزن مولکولی زنجیرهای پلیمری حاصل از روش ATRP را مورد بحث قرار دادند [۱۲]. ایشان با استفاده از برهم‌کنش گروه کربوکسیل موجود در بوتیل اکریلات و بار منفی موجود بر روی صفحات خاک رس به تبیین علل افزایش وزن مولکولی پلیمر حاصله با افزایش میزان نانوذره و زمان تورم پرداختند. Behling و همکارانش اثرات پیوند یافتن پلیمر به سطح ذرات نانو با روش "اتصال یافتن از ذرات نانو" را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها اثر میزان پیوند (دانسیت پیوند) شروع‌کننده ATRP را بر سینتیک پلیمریزاسیون از روی سطوح صفحات خاک رس بررسی کردند. این گروه پژوهشی به دلیل مجاورت آسان گروه‌های شروع‌کننده با کاتالیست فلز انتقالی

قرار گرفته است. با استفاده از روش ATRP پلیمرهای با عاملیت‌های مختلف (عاملیت انتهای 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 یا ترکیبی از این ساختارها قابل سنتز هستند [۱].

در روش ATRP، کنترل بر پلیمریزاسیون از طریق تعادل دینامیکی بین غلظت‌های زیاد مراکز غیرفعال و غلظت‌های کم مراکز فعال توسط انتقال اتم یا گروه حاصل می‌شود. در این روش فلز انتقالی Mt^n ، که قابلیت به اشتراک گذاشتن الکترون با رادیکال هالید ناشی از شکستن شروع‌کننده را دارد به همراه لیگاند کمپلکس‌کننده L به عنوان کاتالیست ATRP شناخته می‌شود. کمپلکس فلز انتقالی Mt^nY/L ، مسئول شکست همگن پیوند آکیل هالید R-X است که کمپلکس هالید فلزی مشابه با درجه اکسیداسیون بالاتر $(XMt^{n+1}Y/L)$ و رادیکال آلی R^* (با ثابت سرعت k_{act}) را تشکیل می‌دهد. R^* می‌تواند با مونومر وینیلی رشد کند (kp) و یا مانند پلیمریزاسیون رادیکال آزاد معمولی از طریق تسهیم نامتناسب و یا جفت‌شدن خاتمه یابد (kt) و یا به طور عکس در موازنه با $X-Mt^{n+1}Y/L$ ، برای تشکیل زنجیر پلیمری غیرفعال با سر هالیدی، غیرفعال شود (k_{deact}) [۲] (شکل ۱).



شکل ۱- پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم

به دلیل تعادلی بودن واکنش فعال‌سازی پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم و سرعت پایین واکنش فعال‌سازی نسبت به واکنش غیرفعال‌شدن، میزان غلظت رادیکال آزاد در محیط بسیار کم است و لذا سرعت این واکنش در مقایسه با پلیمریزاسیون رادیکال معمولی کمتر است. حضور حلال‌های قطبی و یا افزودنی‌های قطبی دارای گروه‌های هیدروکسیل نظیر فنول، کربوکسیلیک اسید و

بخش تجربی

مواد

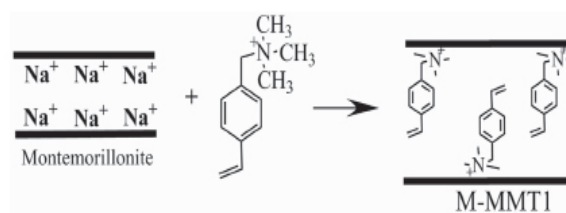
استایرن (Aldrich، ۹۹٪) را از ستون پرشده با آلومین خنثی، عبور داده و پس از خشک کردن در حضور هیدرید کلسیم تحت خلأ تقطیر شد (۶۵ °C در ۳۵ mmH). برمید مس (Aldrich، CuBr، ۹۸٪)، برای حذف هرگونه اکسیدکننده محلول با اسید استیک شستشو و پس از عبور از کاغذ صافی و شستشو با اتانول خشک سازی شد. خاک رس طبیعی (MMT) برای تبخیر رطوبت موجود، به مدت ۲۴ ساعت در آن خلا در دمای ۶۵ °C قرار گرفت. اتیل آلفا برومو ایزوبوتیرات (Aldrich، EBiB، ۹۷٪) و پنتا متیل دی اتیلن تری آمین (Aldrich، PMDETA، ۹۹٪) با روش تقطیر خالص سازی شدند. وینیل بنزیل تری متیل آمونیوم کلراید (Aldrich، VBC، ۹۹٪)، آنیسول (Aldrich، ۹۹٪)، زایلن (Aldrich، p-Xylene، ۹۹٪) متانول (Aldrich، Methanol، ۹۹٪)، اتانول، و برمید لیتیم (Aldrich، LiBr، ۹۹٪) نیز بدون عملیات جانبی خاصی مورد استفاده قرار گرفتند.

پلیمریزاسیون استایرن به روش رادیکالی انتقال اتم

برای تهیه پلی استایرن، ابتدا ۰/۲۸۶۹ گرم CuBr (۰/۰۰۲ مول) به عنوان کاتالیست فلز انتقالی به راکتور شیشه‌ای دوجداره افزوده شد. سپس ورودی‌های خوراک راکتور توسط درپوش‌های لاستیکی بسته شد. پس از آن محیط واکنش برای عاری سازی از اکسیژن به مدت ۳۰ دقیقه تحت جریان گاز خنثی نیتروژن قرار گرفت. ۲۳/۰۴ میلی لیتر مونومر استایرن (۰/۲ مول) به همراه ۰/۵ میلی لیتر آنیسول (استاندارد داخلی GC) به محیط واکنش اضافه و سپس ۰/۴۱۷ میلی لیتر PMDETA (۰/۰۰۲ مول) به عنوان لیگاند با سرنگ به محیط واکنش اضافه شد. مخلوط حاصل پس از هم زدن به مدت ۱۵ دقیقه به علت تشکیل کمپلکس فلز انتقالی با لیگاند (CuBr/PMDETA) به محلولی همگن با رنگ سبز روشن تبدیل گردید. سپس ۰/۰۰۲ مول شروع کننده اتیل آلفا برومو ایزوبوتیرات به مخلوط واکنش اضافه کرده و با رساندن دمای واکنش به ۱۱۰°C، واکنش شروع شد.

و بالا رفتن احتمال قرار گرفتن زنجیرهای پلیمری در حالت فعال را علت افزایش سرعت پلیمریزاسیون برشمردند [۱۳]. Abdollahi و همکارانش نیز اثر نانوذرات کلوزیت B-۳۰ را بر سینتیک پلیمریزاسیون استایرن و متیل متاکریلات بررسی کردند. آن‌ها افزایش سرعت در مورد پلیمریزاسیون متیل متاکریلات مشاهده و کاهش سرعت اندکی برای پلیمریزاسیون استایرن، گزارش شد. آن‌ها افزایش سرعت پلیمریزاسیون متیل متاکریلات را به برهم کنش گروه هیدروکسی روی نانوکلی و گروه کربوکسی مونومر نسبت دادند [۱۴].

به نظر می رسد زنجیرهایی که به صفحات نانو اتصال دارند نسبت به زنجیرهای غیر اتصالی که فقط حضور نانو را به عنوان یک افزودنی احساس می کنند، دارای رفتار متفاوتی باشند. تا کنون بررسی جامعی در مورد تفاوت سینتیکی زنجیرهای آزاد و اتصال یافته انجام نگرفته است. در این تحقیق به بررسی اتصال یافتن و یا آزاد بودن زنجیرهای پلیمری و هم چنین خواص متفاوت این دو گونه زنجیر پلیمری پرداخته و اثر محدودیت خاک رس بر رشد و حتی شروع پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم، مورد مطالعه قرار گرفته است. برای این منظور از اصلاح کننده حاوی باند دوگانه در انتهای ساختار آن، برای اصلاح خاک رس معمولی استفاده شده است (شکل ۲).



شکل ۲- اصلاح خاک رس

سپس در حضور خاک رس اصلاح شده، پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن انجام شد. باند دوگانه اصلاح کننده با نفوذ شروع کننده و یا ماکرو شروع کننده به فاصله بین صفحه‌ای خاک رس و فعال شدن آن در اثر تعادل ATRP، درگیر واکنش رشد شده و زنجیر اتصال یافته حاصل می شود. وجود کسری از زنجیرها که در رشد آن‌ها باند دوگانه اصلاح کننده شرکت نداشته است. این زنجیرها در مجاورت صفحات نانو حالت آزاد دارند.

عامل اصلاح کننده و نانوکلی طبیعی حاصل می شود که برابر با ۸۵ درصد می باشد.

نحوه جدایش نانوذرات از پلیمر اتصال یافته و غیر اتصال یافته به صفحات نانو

برای جدایش پلیمر غیر چسبیده به صفحات نانو که به صورت آزاد در مجاورت صفحات قرار دارند، ابتدا مقداری از محصول تهیه شده را در تتراهیدروفوران حل کرده و با استفاده از کاغذ صافی با قطر منفذ کمتر از ۰/۲ میکرومتر، زنجیره های پلیمری رها از مخلوط خاک رس و پلیمر از هم جدا شد [۱۶]. برای جدایش زنجیره های پلیمری متصل به صفحات نانو، ۲ گرم از محصول به دست آمده که تقریباً عاری از زنجیر رها می باشد در مخلوط زایلن و متانول به نسبت حجمی ۴ به ۱ (۱۰۰ به ۲۵ میلی لیتر) حل کرده و به همراه ۰/۱ گرم برمید لیتیم در یک بالن ۲۵۰ میلی لیتری مجهز به کندانسور به مدت ۳ ساعت تحت عمل رفلکس قرار گرفت. سپس محصول را سانتریفیوژ و از فیلتر با قطر منافذ زیر ۰/۲ میکرومتر عبور داده شد. پس از تبخیر حلال، زنجیره های پلیمری پیوند یافته که از صفحات نانو جدا شده اند، حاصل شد [۱۷].

نام گذاری نمونه های پلیمری بر اساس نحوه تهیه، میزان پراکنش نانوذره در مونومر و درصد نانوذره در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- نام گذاری نمونه ها

نام نمونه	روش تهیه	میزان خاک رس	مدت زمان اختلاط مونومر با خاک رس
PS	ATRP	۰٪	-----
PSNA 240	ATRP درجا	۲٪	۴۰ ساعت
PSNA 440	ATRP درجا	۴٪	۴۰ ساعت
PSNA 840	ATRP درجا	۸٪	۴۰ ساعت

تعیین مشخصات

برای تعیین میزان درجه تبدیل و هم چنین رسم نمودار سینتیکی از روش کروماتوگرافی گازی (۶۸۹۰N-GC, Agilent) استفاده شد. بدین صورت که در زمان های متفاوت نمونه هایی

پلیمریزاسیون استایرن به روش رادیکالی انتقال اتم در حضور نانولایه خاک رس

خاک رس اصلاح شده (۲، ۴ و ۸ درصد وزنی نسبت به مونومر) به میزان دلخواه که با مونومر استایرن (۲۳/۰۴ میلی لیتر، ۰/۰۲ مول) به مدت زمان مناسب متورم شده بود به راکتور دوجداره شیشه ای افزوده شد. سپس ۰/۲۸۶۹ گرم CuBr (۰/۰۰۲ مول) به مخلوط راکتور اضافه شد. بقیه مراحل آزمایش مطابق با فرایند معمولی تهیه پلی استایرن به روش ATRP است.

تهیه خاک رس اصلاح شده با واکنش تعویض یونی با اصلاح کننده آمونیومی

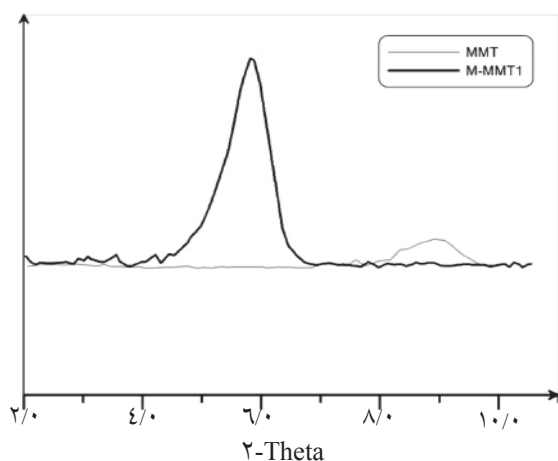
برای اصلاح سطح صفحات خاک رس طبیعی از وینیل بنزیل تری متیل آمونیوم کلراید (VBC) با وزن مولکولی ۲۱۱/۷۳ g/mol به عنوان نمک آمونیوم استفاده شد. میزان اصلاح کننده به کار رفته با استفاده از معادله ۱ محاسبه می شود [۱۵]:

$$CEC\ value \times X\ gr\ clay \times 1.2 = Y / M_w(agent) \times 1 \times 1000 \quad (1)$$

در این معادله، CEC value همان ظرفیت تعویض یونی ۱۰۰ گرم از نانوکلی است که مقداری برابر با ۹۲mEq/۱۰۰g را داراست. X، میزان خاک رس مورد استفاده و Y، میزان اصلاح کننده بر حسب گرم است. برای به کار بردن مقدار بیش از میزان اصلاح کننده حاصل از محاسبات اکی والانی از ضریب ۱/۲ در سمت چپ معادله استفاده می شود.

برای تهیه نمونه M-MMT1، ابتدا ۴/۵ گرم خاک رس در مقدار ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر تا رسیدن به سوسپانسیون تقریباً یکنواختی (به مدت ۲ ساعت) در یک بالن ۲۵۰ میلی لیتری به هم زده شد و سپس در بالن هم اندازه دیگری ۱/۰۵۲ گرم از عامل اصلاح کننده VBC در ۲۰۰ میلی لیتر اتانول کاملاً حل شد. محتویات دو بالن در بالن دیگری مخلوط و به مدت ۲۴ ساعت توسط هم زن مغناطیسی به هم زده شد. محصول به دست آمده بعد از فیلتر کردن ۳ بار با اتانول شستشو شد و در نهایت برای دستیابی به خاک رس خشک به مدت ۲۴ ساعت در آون خلا با دمای ۶۰°C قرار گرفت. میزان خالص نانوکلی اصلاح شده برابر ۴/۷۵ گرم می باشد. بازده این واکنش تعویض یونی از طریق تقسیم وزن نانوکلی اصلاح شده بر مجموع وزن

بین صفحه‌های نانوکلی می‌باشد که باعث افزایش فاصله بین صفحه‌ای مونت‌موریلونیت خالص شده است (تغییر زاویه تفرق اشعه ایکس از ۹ به ۵/۸ درجه در مورد خاک رس اصلاح شده است).



شکل ۳- نمودار XRD مونت‌موریلونیت خالص و اصلاح شده

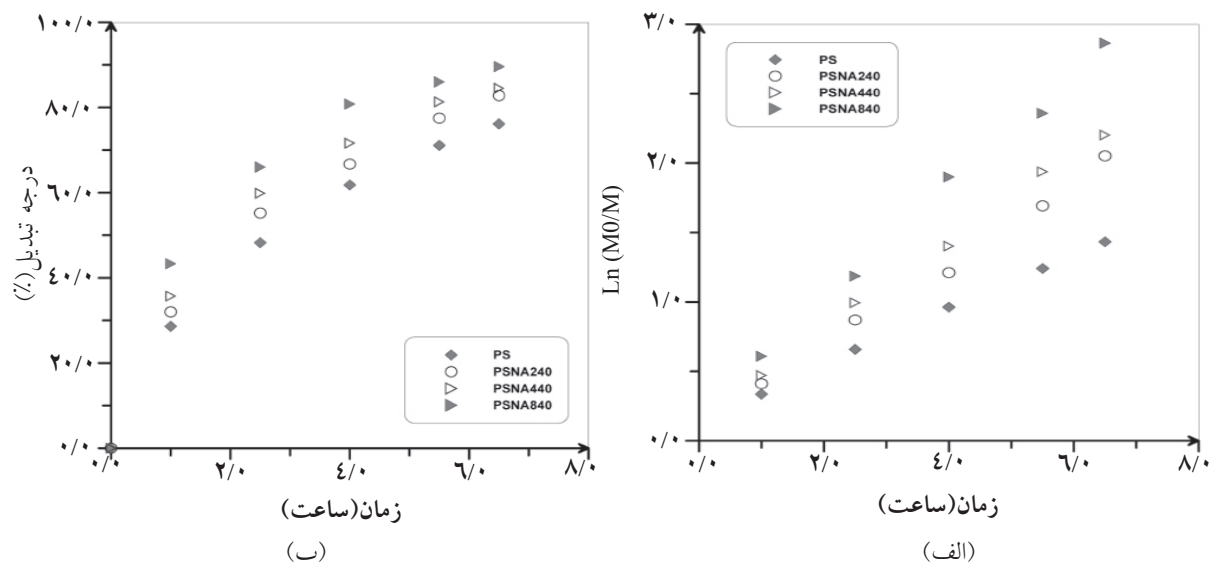
شکل ۴، نمودار مربوط به درصد تبدیل و نمودار سینتیکی است. مطابق با نتایج در حالت کلی حضور نانوذره خاک رس باعث افزایش سرعت پلیمریزاسیون شده است. در حقیقت ذره نانو، نقش کاتالیستی در واکنش پلیمریزاسیون در مورد زنجیرهای آزاد را دارد. دلیل چنین امری برهم کنش بار منفی صفحات خاک رس در اثر وجود گروه‌های هیدروکسیل و هم‌چنین گروه‌های اکسیژن با حلقه فنیل استایرن است. چنین اثر فزاینده سرعت پلیمریزاسیون استایرن [۹] برای مونومرهای دیگری نظیر بوتیل‌اکریلات [۱۲] و [۱۸] نیز گزارش شده است. اما در موردی که پلیمریزاسیون شروع‌شونده در روی سطح وجود دارد، نانوذره خاک رس باعث کاهش سرعت پلیمریزاسیون می‌شود زیرا شروع‌کننده چسبیده به صفحات خاک رس در اثر تجمع صفحات خاک رس عملاً غیرفعال می‌شود و در نتیجه با کاهش کسری از شروع‌کننده که امکان شروع زنجیر فعال و رشدکننده را داراست، سرعت پلیمریزاسیون کاهش می‌یابد [۱۹]. با افزایش میزان نانوذره، روند افزایش میزان درصد تبدیل و همچنین افزایش شیب نمودار سینتیکی به وضوح دیده می‌شود. خطی بودن نمودار نیمه‌لگاریتمی سینتیکی از خصلت‌های سیستم پلیمریزاسیون رادیکالی زنده است.

از محتویات راکتور گرفته شده و با روش کروماتوگرافی گازی، میزان استایرن واکنش نداده (مونومر موجود در محیط) آن اندازه‌گیری شد و میزان درجه تبدیل از تقسیم غلظت مونومر تبدیل شده به پلیمر بر غلظت اولیه مونومر به دست آمد. برای تعیین متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی و توزیع آن از روش کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC, Agilent ۱۱۰۰) با آشکارگر بر اساس شاخص شکست (Waters ۲۰۰۰) ستون‌های مورد استفاده به صورت سری به هم وصل شدند (PLgel ۱۰ μm , ۵۰۰ \AA , ۱۰۰۰ \AA , ۱۰۰۰۰ \AA). ماده مرجع، پلی‌استایرن استاندارد بوده و حلال مورد نظر تتراهیدروفوران با دبی ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه در دمای ۳۰ °C بود. از آنجایی که نمونه‌های خروجی از راکتور دارای میزان زیادی کمپلکس فلز انتقالی مس هستند، برای جلوگیری از آسیب دیدن ستون‌های دستگاه GPC و هم‌چنین جلوگیری از خطای احتمالی، خارج‌سازی یون مس از نمونه‌ها ضروری است، بنابراین زنجیرهای آزاد و چسبیده را در حلال زایلن حل و از ستون سیلیکا آلومین خنثی عبور داده شدند. بدین ترتیب یون مس جذب ستون شده و محلول پلی‌استایرن در زایلن از ستون خارج شد. در مورد نمونه‌های حاوی نانوذره، نمونه‌های تهیه‌شده در حلال زایلن حل و بعد از جدایش ذرات کاتالیست، فلز انتقالی مس توسط ستون آلومینا تحت اولتراسانتریفیوژ با سرعت بالا قرار گرفت. سپس با صاف کردن نمونه حاصل توسط فیلتر با قطر منافذ کمتر از ۰/۲ میکرومتر، صفحات نانوکلی از ماتریس پلیمر جدا شد. طیف FTIR با استفاده از دستگاه Bomem FTIR-Spectrophotometer در محدوده طول موج $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ به دست آمد و به طور متوسط برای هر نمونه ۸ بار اسکن انجام شد. برای آزمایش فوق، نمونه‌ها با استفاده از پخش شدن پودر پلیمر در قرص KBr و سپس قرار گرفتن در تحت فشار ۰/۰۱ تور، حاصل شدند.

نتایج و بحث

در شکل ۳ مشاهده می‌شود که نمونه نانوکلی^۱ اصلاح شده در زاویه تفرق کمتر نسبت به مونت‌موریلونیت خالص، دارای پیک تفرق است. دلیل چنین امری جایگزینی مولکول‌های اصلاح‌کننده به جای یون سدیم موجود در

1. Nanoclay



شکل ۴- تغییرات نمودار سینتیکی نیمه لگاریتمی (الف)، درجه تبدیل با زمان (ب)

ذکر است که در مورد نمونه‌های با نانوذره بالای ۴٪ وزنی، مونومر به علت عدم امکان انجام محاسبات سینتیکی در اثر بالا بودن ویسکوزیته محیط واکنشی در مورد نمونه آخر از مقداری حلال بی‌اثر آنیسول برای رقیق‌سازی محیط واکنش استفاده شده است.

جدول ۲- نتایج سینتیکی حاصل از GC

درصد افزایش		$k_{app} \times 10^{-5} (s^{-1})$	نام نمونه
نسبت به نمونه PS	نسبت به نمونه ماقبل		
----	----	۱۹/۷	PS
۷/۵	۷/۵	۲۷/۲	PSNA 240
۱۲/۳	۴/۸	۳۲/۰	PSNA 440
۲۲/۹	۱۰/۶	۴۲/۶	PSNA 840

بر اساس داده‌های حاصل از آزمایش کروماتوگرافی ژل تراوایی، امکان محاسبه وزن مولکولی متوسط عددی، وزن مولکولی متوسط وزنی و هم‌چنین شاخص پراکندگی نمونه‌های پلیمری فراهم می‌شود. در محاسبه وزن مولکولی به صورت تئوری، به دست آوردن درجه تبدیل ضروری است، لذا وزن مولکولی عددی تئوری از طریق داده‌های آزمون کروماتوگرافی گازی به دست می‌آید. وزن مولکولی تئوری از معادله ۳ به دست می‌آید (با توجه به اینکه درجه پلیمریزاسیون نهایی در فرایندهای پلیمریزاسیون زنده از

همان‌گونه که در نمودارهای شکل ۲ مشاهده می‌شود، نمودارهای سینتیکی که همان میزان مصرف مونومر بر حسب زمان را به صورت نیمه لگاریتمی نشان می‌دهند $\ln(M_0/M)$ (بر حسب زمان)، خطی هستند. شیب این نمودارها از روی معادله ۲ به دست می‌آید [۲۰].

$$\ln(M_0/M) = \frac{k_p K_{ATRP} [P_n - X] [Cu^I]_t}{[Cu^{II}]_t} = k_{app} t \quad (2)$$

در این معادله M_0 و M به ترتیب غلظت اولیه و غلظت در لحظه t مونومر و $[Cu^I]$ ، $[Cu^{II}]$ ، $[P_n - X]$ و $[P_n^*]$ به ترتیب غلظت فلز انتقالی در بالاترین حالت اکسایشی و غلظت فلز انتقالی در پایین‌ترین حالت اکسایشی و گونه غیرفعال‌کننده و فعال‌کننده می‌باشند. k_p ثابت سرعت رشد و K_{ATRP} ثابت تعادل واکنش ATRP می‌باشد. k_{app} ثابت سرعت ظاهری بوده و به دلیل ثابت بودن تعدادی از متغیرهای معادله و نیز بر اساس واکنش تعادل پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم تعریف می‌شود.

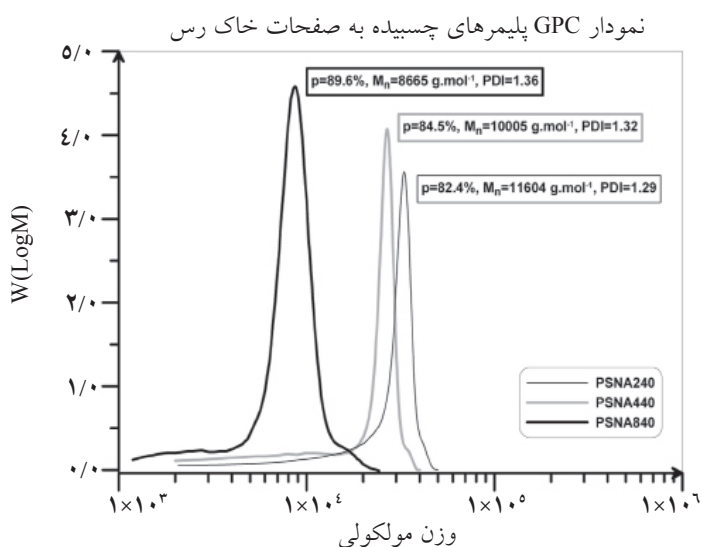
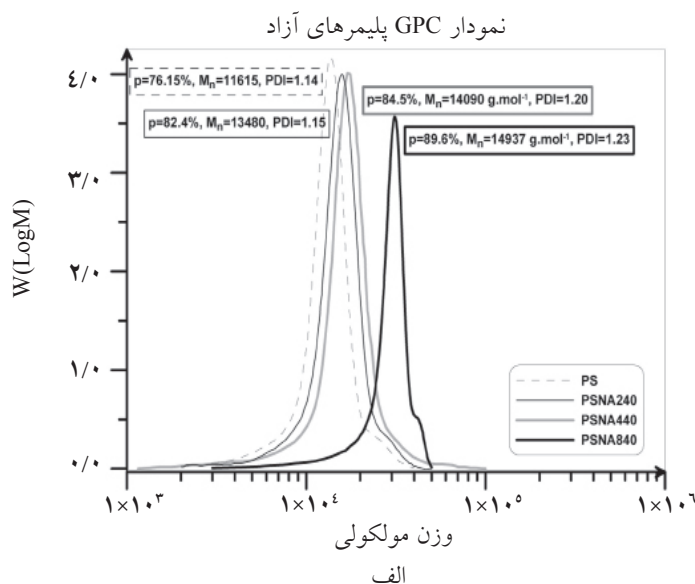
ثوابت سرعت ظاهری برای نمونه‌های تهیه شده در جدول ۲ آورده شده است. این ثابت‌های سرعت که از روی شیب نمودار نیمه لگاریتمی تغییر غلظت مونومر محاسبه شده است، می‌تواند بیانگر سرعت پلیمریزاسیون باشد و لذا k_{app} به صورت مستقیم از روی شیب نمودار به دست می‌آید. همان‌طور که از داده‌های جدول ۲ برمی‌آید افزایش میزان نانوذره باعث افزایش k_{app} می‌شود. لازم به

وزن مولکولی اصلاح کننده (۲۱۱/۷۳ گرم بر مول) است. در شکل ۵، نمودارهای توزیع وزن مولکولی محصول نهایی تهیه شده نشان داده شده است. با توجه به نتایج کلیه نمونه‌های سنتزی، توزیع وزن مولکولی باریک دارند که نشان از کنترل بهینه بر سیستم پلیمریزاسیون زنده دارد. علت وجود شانه در وزن‌های مولکولی بالا واکنش‌های اختتام با درصد بسیار کم می‌باشند که به دلیل اختتام از نوع ترکیب، پیک شانه‌مانندی در وزن‌های مولکولی بالا ایجاد می‌کنند [۲۱-۲۲]. اما میزان این واکنش‌ها بسیار کم است که دلیل این امر میزان پایین شاخص پراکندگی و حتی کاهش آن با پیشرفت واکنش است که نشان از هم‌طول شدن زنجیرها دارد.

نسبت مونومر به شروع کننده به دست می‌آید و همچنین نمودار وزن مولکولی بر حسب درصد تبدیل خطی است که با افزودن وزن اصلاح کننده به وزن مولکولی حاصل از پلیمریزاسیون زنده به وزن مولکولی می‌توان به متوسط عددی پلیمر حاصله دست یافت).

$$M_n^{Theo} = \frac{[M]_0}{[I]_0} \times p \times M_0 + M_m \quad (3)$$

در معادله فوق $[M]_0$ و $[I]_0$ به ترتیب غلظت اولیه مونومر و شروع کننده می‌باشند. p درجه تبدیل و M_0 و M_m وزن مولکولی واحد تکراری پلیمر مورد نظر (در مورد استایرن این مقدار برابر ۱۰۴/۱۵ گرم بر مول می‌باشد) و



شکل ۵- نمودار توزیع وزن مولکولی نمونه پلی استایرن و زنجیرهای آزاد نمونه‌های پلیمری حاوی نانوذره (الف)، زنجیرهای چسبیده به صفحات خاک رس (ب)

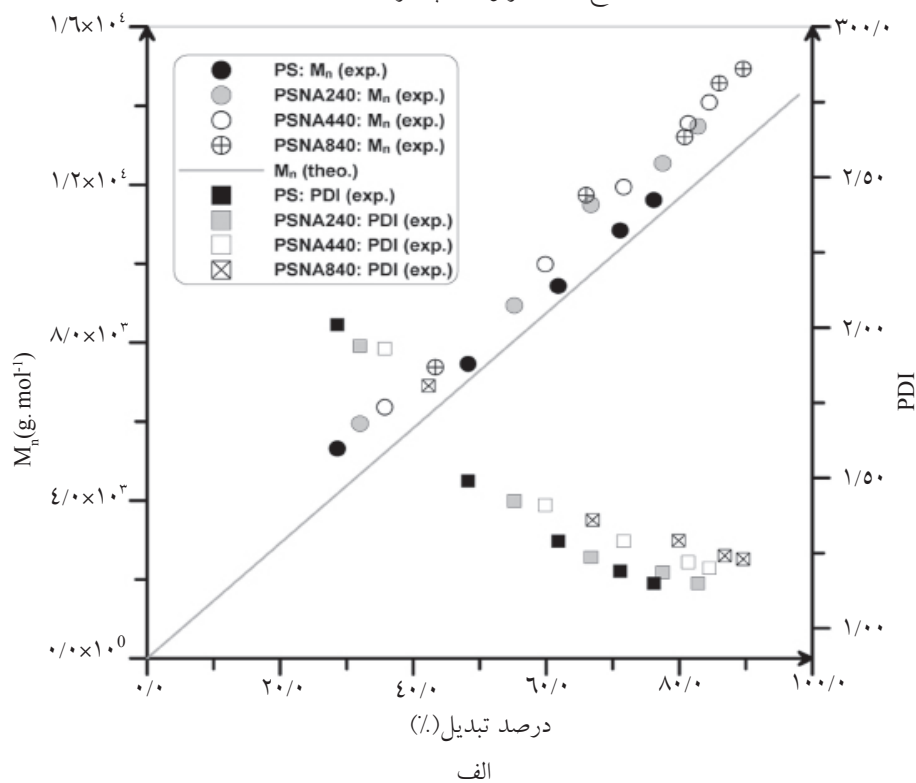
دلیل حمل کردن نانوذره نیز می‌تواند دلیل دیگری برای عدم شرکت سریع این گونه‌ها در فرایند فعال‌سازی باشد. اما وزن مولکولی نمونه‌های پلیمری استخراج شده از نمونه‌های پلیمری در حضور ذرات نانو، وزن مولکولی بالاتری از نمونه پلیمری خالص دارند و با افزایش میزان نانوذره، میزان وزن مولکولی محصول افزایش یافته است. لذا با افزایش نانوذره نه تنها پلیمریزاسیون کند یا بازداشته نمی‌شود بلکه نانوذره مانند کاتالیست عمل می‌کند و وزن مولکولی بالا می‌رود. از طرفی به دلیل اینکه نانوذره یک ناخالصی در محیط پلیمریزاسیون است، بالا رفتن شاخص پراکندگی و در نتیجه پهن شدن توزیع وزن مولکولی را سبب می‌شود. پس حضور نانوذره تا حد بسیار کمی از خصلت زنده پلیمریزاسیون نسبت به پلیمریزاسیون خالص است. استایرن می‌کاهد. کاهش بازده شروع کننده با افزایش میزان نانو ذره نیز مؤید این مطلب است. مشاهده می‌شود که روند افزایشی شاخص پراکندگی در نتیجه روند کاهش بازده شروع کننده است و هم‌چنین علی‌رغم حضور ناخالصی نانوذره بازهم شرایط سنتز پلیمر با ساختار مولکولی و وزن مولکولی معین در اثر ایجاد شرایط پلیمریزاسیون زنده تا حدود بسیار بالایی فراهم است. خطی بودن نمودار متوسط عددی وزن مولکولی بر حسب درصد تبدیل از خصوصیات پلیمریزاسیون زنده می‌باشد. نمودار وزن مولکولی بر حسب زمان تا حد زیادی خطی است که نشان‌دهنده کنترل بهینه بر پلیمریزاسیون است.

در مورد نمونه‌های حاوی نانوذره بالاتر به نظر می‌رسد پیک مزبور واضح‌تر است. دلیل چنین امری القای بار منفی توسط نانوذره به محیط پلیمریزاسیون است که باعث بالا رفتن سرعت رشد و در نتیجه تا حدودی خارج شدن سیستم پلیمریزاسیون از حالت زنده نسبت به نمونه‌های با درصد کمتر نانوذره است. جدول ۳، وزن‌های مولکولی و شاخص پراکندگی نمونه‌های پلیمری پیوند یافته و آزاد را نشان می‌دهد. در مورد نمونه‌های غیر پیوندی، ارتباط مناسب بین متوسط عددی وزن مولکولی تجربی و تئوری و به تبع آن بازده بالای شروع کننده، نشان‌دهنده کنترل مناسب بر پلیمریزاسیون و برقراری شرایط مناسب برای زنده بودن پلیمریزاسیون است. بازده شروع کننده از تقسیم وزن مولکولی تئوری بر وزن مولکولی تجربی به دست می‌آید. نتایج حاصل از آزمون GPC در شکل ۶ آورده شده است. همان‌طور که از نتایج برمی‌آید وزن مولکولی زنجیرهای اتصال یافته وزن مولکولی پایین‌تر از وزن مولکولی زنجیرهای آزاد است، زیرا در فاصله بین صفحه‌ای نانوذرات رس بایستی نفوذ گونه‌های غیرفعال با طول بالا را مردود دانست و لذا گونه‌های غیرفعال با طول کمتر نفوذ کرده و سپس برای افزایش وزن مولکولی گونه غیرفعال نیاز به نفوذ مونومر و هم‌چنین فعال کننده می‌باشد که به دلیل زمانبر بودن، پدیده نفوذ وزن مولکولی گونه‌های اتصال یافته به صفحات نانو خاک رس کمتر از مورد مشابه غیر پیوندی می‌باشد. تحرک کمتر زنجیرهای اتصال یافته به

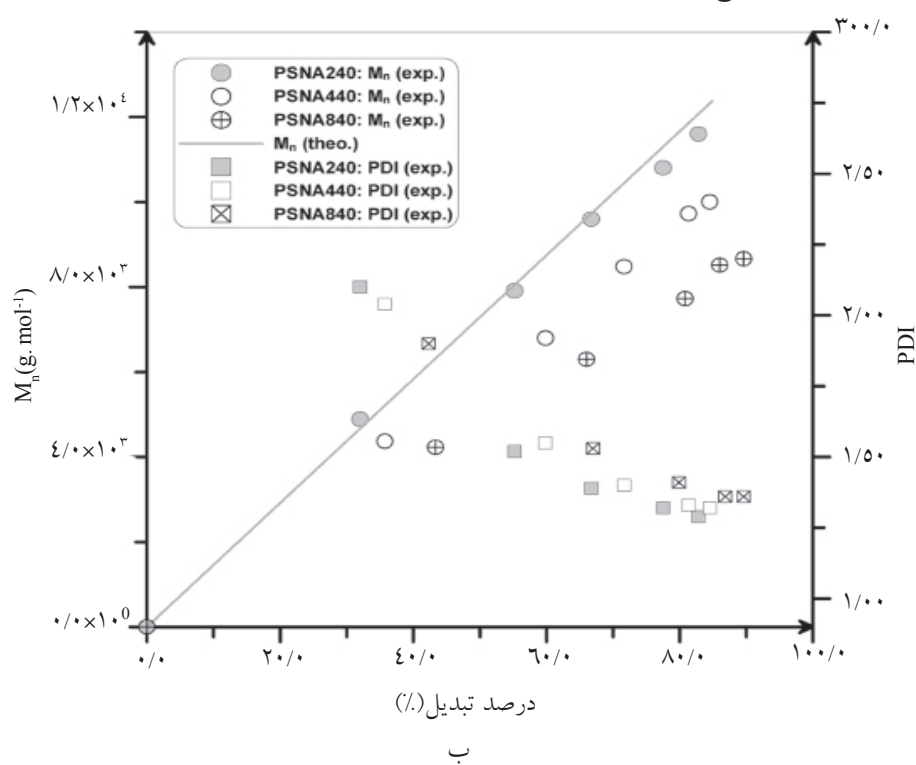
جدول ۳- نتایج حاصل از GPC

نام نمونه	زمان واکنش (min)	درصد تبدیل	متوسط عددی وزن مولکولی (g. mol ⁻¹)				متوسط وزنی وزن مولکولی (g. mol ⁻¹)		شاخص پراکندگی		بازده شروع کننده
			تئوری		تجربی		زنجیر آزاد	زنجیر چسبیده	زنجیر آزاد	زنجیر چسبیده	
			زنجیر آزاد	زنجیر چسبیده	زنجیر آزاد	زنجیر چسبیده					
PS	۲۷۰	۷۶/۱۵	۱۱۳۱۴	-----	۱۱۶۱۵	-----	۱۳۲۴۲	-----	۱/۱۴	-----	۰/۹۷
PSNA 240	۲۷۰	۸۲/۴	۱۲۲۸۴	۱۱۶۰۴	۱۳۴۸۰	۱۴۹۶۹	۱۵۵۰۲	۱۴۹۶۹	۱/۱۵	۱/۲۹	۰/۹۱
PSNA 440	۲۷۰	۸۴/۵	۱۲۵۳۲	۱۰۰۰۵	۱۴۰۹۰	۱۳۲۳۹	۱۶۹۰۸	۱۳۲۳۹	۱/۲۰	۱/۳۲	۰/۸۹
PSNA 840	۲۷۰	۸۹/۶	۱۳۲۷۵	۸۶۶۵	۱۴۹۳۷	۱۱۷۸۴	۱۸۳۷۳	۱۱۷۸۴	۱/۲۳	۱/۳۶	۰/۸۹

نتایج GPC مربوط به پلیمرهای آزاد



نتایج GPC مربوط به پلیمرهای چسبیده به صفحات خاک رس



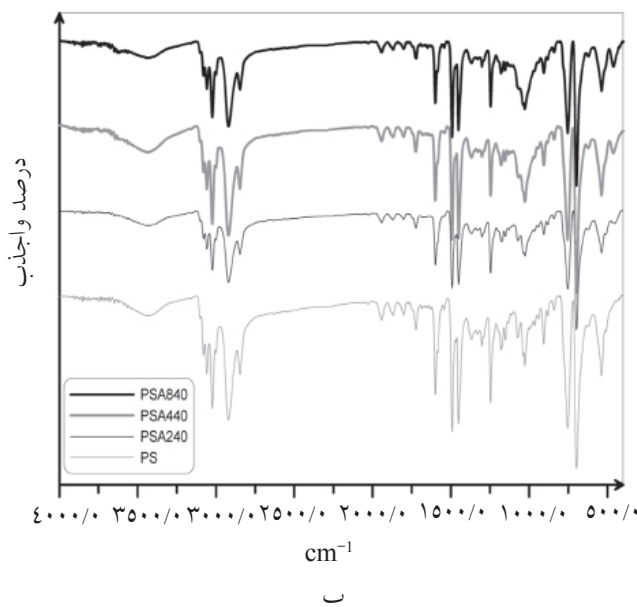
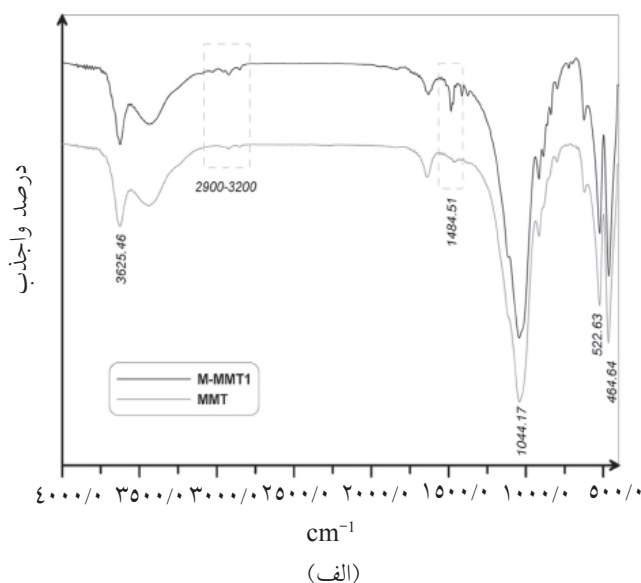
شکل ۶- نمودار وزن مولکولی عددی و شاخص پراکنندگی نمونه پلی استایرن و زنجیرهای آزاد نمونه‌های پلیمری حاوی نانوذره (الف)، زنجیرهای چسبیده به صفحات خاک رس (ب)

متورم شده و به عبارتی دیگر اصلاح کننده نمک آمونیومی به صورت یونی به صفحات نانوکلی چسبیده است. پیک مربوط به پیوند Si-O در عدد موجی حدود 1045 cm^{-1} و پیک مربوط به پیوند Al-O در عدد موجی حدود 464 cm^{-1} و هم چنین پیک مربوط به باند هیدروکسیل در عدد موجی حدود 3625 cm^{-1} با جایگزینی اصلاح کننده هیچ گونه تغییر قابل ملاحظه‌ای نشان نمی دهد، لذا اصلاح کننده برهم کنشی مشابه با یون سدیم با صفحات نانوکلی ایجاد کرده است و این نشان از جایگزینی مناسب اصلاح کننده به جای یون سدیم دارد. شکل ۵ (ب)، طیف FTIR نمونه خالص پلیمری و هم چنین نمونه‌های پلیمری در حضور ذرات نانو رس در شرایط گوناگون را نشان می دهد.

پیک مربوط به عدد موجی $2900 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به نوسان باند C-H غیراشباع حلقه فنیل استایرن است. هم چنین نوسان خارج از صفحه حلقه فنیل در حدود اعداد موجی 697 و 598 cm^{-1} مشاهده می شود. نوسانات مربوط به پیوند O-H نانوذره خاک رس در حدود عدد موجی 3625 cm^{-1} ملاحظه می شود. در نمونه‌های پلیمری در حضور ذرات نانو مشاهده می شود که این پیک تا حدودی جابجایی به سمت اعداد موجی بالاتر دارد که این امر در نتیجه برهم کنش گروه O-H نانوذره خاک رس با توده الکترونی حلقه فنیل پلی استایرن است. در مورد نمونه با میزان پایین نانوکلی، این پیک قابل محاسبه نیست. نوسانات مربوط به باند Si-O نانوذره خاک رس در حدود عدد موجی 1044 cm^{-1} ملاحظه می شود. در نمونه‌های پلیمری در حضور ذرات نانو مشاهده می شود که این پیک تا حدودی جابجایی به سمت اعداد موجی پایین تر دارد. به طوری که عدد موجی 1032 cm^{-1} مشخصه این باند در نمونه‌های پلیمری در حضور ذرات نانو می باشد. این امر نیز می تواند در نتیجه برهم کنش گروه Si-O نانوذره خاک رس با توده الکترونی حلقه فنیل پلی استایرن باشد. حضور پیک در محدوده عدد موجی 755 cm^{-1} که مویذ 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 قطعه‌ای، پیوندی، شاخه‌ای، ستاره‌ای و ... فراهم می شود.

در مورد زنجیره‌های پلیمری پیوند یافته، علاوه بر پایین بودن وزن مولکولی در مقایسه با نمونه پلی استایرن خالص، توزیع وزن مولکولی نیز پهن تر از نمونه‌های غیر پیوندی است. دلیل چنین امری ایجاد رقابت بین زنجیرهای پیوند یافته در گرفتن مونومر و هم چنین فرایند فعال سازی است. به علت سرعت کم نفوذ مونومر در مراحل اولیه واکنش به دلیل فاصله بسیار کم بین صفحات نانو، زنجیرهای پیوندی نزدیک به لبه‌های نانوذره زودتر از زنجیرهای پیوند یافته به مرکز نانوذره مونومر ورودی را جذب کرده و لذا باعث بالا بودن توزیع وزن مولکولی در مورد نمونه‌های پیوند یافته می شوند [۱۹]. بدیهی است که زنجیره‌های پیوند یافته نزدیک به توده پلیمریزاسیون به دلیل امکان بالای جذب شروع کننده و مونومر بایستی چنین رفتاری را نشان دهند. در مورد تمامی نمونه‌های سنتز شده به دلیل از بین رفتن اختلاف اولیه بین طول زنجیرها با افزایش طول زنجیرها به صورت یکنواخت (در مورد زنجیرهای اتصال یافته به دلیل باز شدن فاصله بین صفحات نانو و نیز به دلیل رشد زنجیرهای اتصال یافته بحث رقابت از بین می رود) توزیع وزن مولکولی با گذر زمان باریکتر شده و محصول با خواص زنده بالاتر به دست می آید. بازده شروع کننده بالای ۱، نشان دهنده عدم پیشرفت متعادل پلیمریزاسیون به دلیل عوامل بازدارنده می باشد. در این کار تحقیقی، زنجیرهای رشد یافته به دلیل اثر محدودیت فضایی صفحات خاک رس امکان رشد عادی را نداشته و لذا زنجیرهای با بازده شروع کننده بالای ۱ را نتیجه می دهند. با افزایش میزان نانوذره و به تبع آن افزایش محدودیت فضایی بیشتر، وقتی زنجیر اتصال یافته امکان رشد معمولی را به دلیل عدم دسترسی مونومر ندارد، افزایش بازده شروع کننده از مقدار واحد نیز بیشتر می شود.

شکل ۷ (الف)، نتایج آزمون FTIR در مورد خاک رس طبیعی و اصلاح شده را نشان می دهد. همان گونه که از نتایج برمی آید، تمامی پیک‌های مشخصه دو نمونه مشابه هم بوده و فقط در عدد موجی $1484/15 \text{ cm}^{-1}$ نمونه مونت موریلونیت اصلاح شده، دارای پیک تفرق است که مربوط به پیوند شیمیایی پیوند دو گانه کربن-کربن است و نشان می دهد که نانو خاک رس توسط عامل اصلاح کننده تا حدودی



شکل ۷ - طیف FTIR خاک رس معمولی و اصلاح شده (الف)، نمونه‌های پلیمری (ب)

نمونه‌های پلی‌استایرن آزاد استخراج شده از نمونه‌های پلیمریزه شده در حضور ذرات نانو، بیشتر از نمونه پلیمری خالص است و با افزایش میزان نانوذره میزان وزن مولکولی پلی‌استایرن آزاد افزایش می‌یابد. هم‌چنین نانوذره باعث بالا رفتن شاخص پراکندگی و در نتیجه پهن شدن توزیع وزن مولکولی زنجیره‌های پلی‌استایرن آزاد شد. در مورد زنجیره‌های اتصال‌یافته به صفحات خاک رس، افزایش خاک رس باعث کاهش وزن مولکولی و افزایش شاخص پراکندگی شد. علاوه بر این میزان بالای بازده شروع‌کننده زنجیره‌های اتصال‌یافته مبین رشد غیرعادی و بسیار کند

نتیجه‌گیری

زنجیره‌های پلی‌استایرن اتصال‌یافته به صفحات نانو و هم‌چنین زنجیره‌های آزاد پلی‌استایرن با استفاده از روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم در حضور خاک رس اصلاح‌شده با اصلاح‌کننده حاوی باند دوگانه سنتز شد. حضور ذره نانو در واکنش پلیمریزاسیون نقش کاتالستی داشته و باعث افزایش سرعت پلیمریزاسیون می‌شود. نمودار نیمه‌لگاریتمی سینتیکی همواره به صورت خطی است و با افزایش میزان نانوذره افزایش شیب نمودار مزبور و در نتیجه افزایش k_{app} ملاحظه می‌شود. وزن مولکولی

GC: کروماتوگرافی گازی
 GPC: کروماتوگرافی ژل تراوایی
 R-X: شروع کننده
 k_{act} : ثابت سرعت واکنش شروع در ATRP
 k_{deact} : ثابت سرعت واکنش غیرفعال سازی رادیکالهای آزاد اولیه در ATRP
 K_{eq} : ثابت تعادل واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم
 k_p : ثابت سرعت واکنش انتشار
 k_{tc} : ثابت سرعت اختتام به روش ترکیب
 $M^m Y/L$: کمپلکس فلز انتقالی در حالت اکسایش پایین
 $X-M^{m+1} Y/L$: کمپلکس فلز انتقالی در حالت اکسایش بالا
 M_n : متوسط عددی وزن مولکولی
 M_w : متوسط وزنی وزن مولکولی
 ml: میلی لیتر
 mol: مول
 PDI: شاخص پراکندگی
 PMDETA: پنتامتیل دی اتیلن تری آمین
 R*: رادیکال آزاد اولیه
 XRD: تفرق پرتو ایکس

زنجیرهای اتصالی در اثر محدودیت فضایی صفحات خاک رس است. وجود شانه‌های باریک در نمودار توزیع وزن مولکولی موید میزان بسیار کم واکنش‌های اختتام از نوع ترکیب بود که با افزایش میزان نانولایه شدت این پیک افزایش یافت. پیک FTIR مربوط به پیوند O-H و باند Si-O نانوذره خاک رس در نمونه‌های پلیمری در حضور ذرات نانو تا حدودی جابجایی نشان می‌دهند که موید برهم‌کنش گروه Si-O و O-H نانوذره خاک رس با توده الکترونی حلقه فنیل پلی‌استایرن می‌باشد که دلیل اصلی افزایش سرعت کلی پلیمریزاسیون می‌باشد. حضور پیک در محدوده عدد موجی 755 cm^{-1} که موید حضور باند C-Br است، نشان‌دهنده طبیعت زنده انتهای زنجیری می‌باشد.

علائم و نشانه‌ها

ATRP: پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم
 P: درصد تبدیل واکنش
 CRP: پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده
 EBiB: اتیل آلفا برموایزوبوتیرات
 FTIR: پرتو ماورای بنفش انتقال فوریه

منابع

- [1] Jakubowski W. & Matyjaszewski K., "Activator generated by electron transfer for atom transfer radical polymerization", *Macromolecules*, Vol. 38, pp. 4139- 4146, 2005.
- [2] Patten T. & Matyjaszewski K., "Atom transfer radical polymerization and the synthesis of polymeric materials", *Adv. Mater.*, Vol. 10, pp. 901-915, 1998.
- [3] Wang X.S., Luo N. & Ying S.K., "Controlled/living polymerization of MMA promoted by heterogeneous initiation system (EPN-X-CuX-bpy)", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, Vol. 37, pp. 1255, 1999.
- [4] Matyjaszewski K., Nakagawa Y. & Jasieczek C.B., "Polymerization of n-Butyl Acrylate by atom transfer radical polymerization. remarkable effect of ethylene carbonate and other solvents", *Macromolecules*, Vol. 31, pp. 1535-1541, 1998.
- [5] Haddleton D.M., Heming A.M., Kukulji D., Duncalf D.J. & Shooter A.J., "Atom transfer polymerization of methyl methacrylate. effect of acids and effect with 2-Bromo-2-Methylpropionic acid initiation", *Macromolecules*, Vol. 31, pp. 2016-2018, 1998.
- [6] Wang X.S. & Armes S.P., "Facile atom transfer radical polymerization of Methoxy-Capped oligo (ethylene glycol) methacrylate in aqueous media at ambient temperature", *Macromolecules*, Vol. 33, pp. 6640-6647, 2000.
- [7] Chatterjee U., Jewrajka S.K. & Mandal B.M., "The beneficial effect of small amount of water in the ambient

- temperature atom transfer radical homo and block co-polymerization of methacrylates”, *Polymer*, Vol. 46, pp. 1575-1582, 2005.
- [8] Ray S. & Okamoto M., “*Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*”, *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 28, pp. 1539–1641, 2003.
- [9] Tae H. Kim, Lee W. Jang, Dong C. Lee, Hyoung J. Choi, & Myung S. Jhon, “*Synthesis and rheology of Intercalated polystyrene/ Na+-montmorillonite nanocomposites*”, *Macromol. Rapid Commun.*, Vol. 23, pp. 191-195, 2002.
- [10] D.C. Lee & L.W. Jang, “*Preparation and characterization of PMMA-Clay hybrid composite by emulsion polymerization*”, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 61, pp. 1117, 1996.
- [11] Zhaohui Tong & Yulin Deng, “*Kinetics of miniemulsion polymerization of styrene in the presence of organo-clays*”, *Macromol. Mater. Eng.*, Vol. 293, pp. 529–537, 2008.
- [12] Haimanti D., Nikhil S. & Anil B., “*Beneficial effect of nanoclay in atom transfer radical polymerization of ethyl acrylate: a one pot preparation of Tailor-Made polymer nanocomposite*”, *Macromolecules*, Vol. 41, pp. 50-57, 2008.
- [13] Behling R.E., Williams B.A., Staade B.L., Wolf L.M. & Cochran E.W., “*Influence of graft density on kinetics of Surface-Initiated ATRP of polystyrene from montmorillonite*”, *Macromolecules*, Vol. 42, pp. 1867-1872, 2009.
- [14] Abdollahi M. & 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*”, *European Polymer Journal*, Vol. 45, pp. 985-995, 2009.
- [15] Yeh J., Liou Sh., Lin Ch., Chang Y., Yu Y., & Cheng Chi., “*Effective enhancement of anticorrosive properties of polystyrene by polystyrene-Clay nanocomposite materials*”, *J. of Appl. Polym. Sci.*, Vol. 92, pp. 1970–1976, 2004.
- [16] Akelah A., Rehab A., Agag T. & Betiha M., “*Polystyrene nanocomposite materials by in situ polymerization into Montmorillonite–Vinyl monomer interlayers*”, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 103, pp. 3739–3750, 2007.
- [17] Zhao H., Argoti S., Farrel P. & Shipp A., “*Polymer-silicate nanocomposites produced by in situ atom transfer radical polymerization*”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, Vol. 42, pp. 916– 924, 2004.
- [18] Haimanti D., Nikhil S. & Anil B., “*Structure and properties of Tailor-Made poly (ethyl acrylate)/Clay nanocomposites prepared by in situ atom transfer radical polymerization*”, *J. of Appl. Polym. Sci.*, Vol. 108, pp. 2398–2407, 2008.
- [19] Haimanti D., Nikhil S. & Anil B., “*Tailor-Made hybrid nanostructure of poly (ethyl acrylate)/ Clay by surface-Initiated atom transfer radical polymerization*”, *J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, Vol. 46, pp. 5014–5027, 2008.
- [20] Tang W. & Matyjaszewski K., “*Kinetic modeling of normal ATRP, normal ATRP with [CuII]0, reverse ATRP and SR&NI ATRP*”, *Macromol Theory Simul*, Vol. 17, pp. 359–375, 2008.
- [21] Wittmer J.P., Cates M.E., Johner A. & Turner M.S., “*Diffusive growth of a polymer layer by in situ polymerization*”, *Europhys Lett*, Vol. 33, pp. 397–402, 1996.
- [22] Yoshikawa Ch., Goto A. & Fukuda T., “*Reactions of polystyrene radicals in a monomer-free atom transfer radical polymerization system*”, *e-Polymers*, no. 013, 2002.