**پروش نفت** و شماره ۷۱

تهیه لاتکسهای یکنواخت نانو کامپوزیت پلی استایرن/خاک رس به روش پلیمریز اسیون رادیکالی انتقال اتم معکوس درجا در سیستم مينى امولسيون

خضراله خضري'، وحيد حدادي اصل"، حسين روغني ممقاني' و مهدي سلامي كلجاهي" ۱– دانشگاه صنعتی امیرکبیر، گروه مستقل شیمی ۲– دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و ر ۳– دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی یلیم h d il @atı .ac.ir

#### ىكىدە

لاتکس های پلی استایرن با پراکنیش نانو صفحات خاک رس به وسـيله پليمريزاسيون راديكالي انتقال اتم معكوس درجا در سیســتم مینیامولســیون و در دمای C° ۹۰ سنتز شدند. درجه تبدیل نهایی مونومر با استفاده از روش وزنسنجی اندازهگیری شــد. توزیع اندازه قطـرات و ذرات نیز با اســتفاده از روش تفـرق نور (DLS) به دسـت آمد. همچنین متوسـط عددی و وزنی وزن مولکولی و شاخص پراکندگی با استفاده از روش کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) مورد ارزیابی قرار گرفت. مقدار شاخص پراکندگی پلی استایرن خالص در مقایسه با مقادیر به دست آمده از نمونه های نانو کامپوزیتی پایین تر بود که با افزایش میزان نانوذره، افزایش یافت. نتایج تفرق اشعه ایکس (XRD) نشان میدهد که صفحات خاک رس در ماتریس پلیمری پراکنده شـده و نانوکامپوزیتهایی با ساختار پراکنشی حاصل گردیده است. تشکیل موفقیت آمیز 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



شماره ۷۱ 1891 صفحه ۲۷–۱۴، تاریخ دریافت مقاله: ۸۹/۱۲/۱۱ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۰/۱۲/۲۱

یکنواخت ذرات کروی نانو کامپوریت پلی استایرن با اندازه ذرات حدود ۲۰۰ nm را در نمونه نانو کامپوزیتی محتوی ۱٪ خاک رس نشان می دهد.

واژههای کلیدی: پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم معکوس، پلىاستايرن، نانوكامپوزيت، مىنى أمولسيون

### مقدمه

در چند دهه اخیر سنتز نانوکامپوزیت های پلیمر - خاک رس به علت بهبود خـواص 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 خـواص حرارتی و مکانیکی بالا در کنار زنجیرهای پلیمری به عنوان یک ترکیب آلی با خواص ارتجاعی مناسب می تواند خواص منحصر بهفردی را در این ترکیبات به نمایش بگذارد. از همین رو در سالهای اخیر مطالعات فراوانی در مورد ســنتز و بررسی این

مي تـوان به ضعـف كنترل پذيري جـرم مولكولي و توزيع آن، طراحی ساختار مولکولی پلیمر محصول و ناتوانی در سنتز کوپلیمرهای قطعهای اشاره کرد [۲۶ و ۲۵]. همین امر محققان را به سـمت توسـعه روش هایی سوق داد که ضمن برخورداری از مزایای روش رادیکالی معمولی، نقاط ضعف این روش را برطرف نماید. لذا با گسترش روش های پلیمریزاسیون و به وجود آمدن روش های پلیمریزاسیون زنده، امكان تهيه يليمرهايي با ساختار مولكولي معين و همچنین وزن مولکولی از پیش تعیین شده فراهم گردید. روش های رادیکالی زنده نظیر پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP) [۲۷ و ۲۷]، پلیمریزاسیون رادیکالی با واسطه نیتروکسید (NMP) [۲۸] و یلیمریزاسیون انتقال افزایشی - جدایشی بازگشت پذیر (RAFT) [۲۹ و ۳۰] برای این منظور به کار گرفته شدهاند. از میان روش های يليمريزاسيون راديكالي زنده، روش ATRP به دليل ميزان حساسيت كمتر به ناخالصي ها، آسان بودن شرايط عملياتي مانند دما و فشار و همچنین در دسترس بودن مواد مورد نیاز آن به شکل تجاری بیشتر از سایر روش های پلیمریزاسیون رادیکالی زنده مورد توجه قرار گرفته است. با استفاده از روش ATRP يليمرهاي با عامليتهاي مختلف (عامليت انتهای زنجیر و یا عاملیت در طول زنجیر)، پلیمرهای با ترکیب درصدهای متف اوت (هموپلیمره)، کوپلیمرهای تصادفی، قطعهای، گرادیانی و پیوندی) و پلیمرهای با توپولوژی متفاوت (خطی، ستارهای، شاخهای و شانهای) و یا ترکیبی از این ساختارها قابل سنتز هستند [۳۱]. همچنین طیف وسیعی از مونومرهای مختلف مانند مونومرهای استايرني، اكريلاتها، متاكريلاتها، اكريلونيتريل، اکریل آمیدها، 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 راه حلهای موجود برای غلبه بر مشکلات ناشی از حساسیت اجزای اوليه فرآيند ATRP نسبت به هوا و اكسيژن ميباشد [٢٤].

پلیمریزاسیون مینیامولسیونی یکی از مهمترین روش های پلیمریزاسیون در محیط آبی به شمار میرود و به جهت خواص منحصر بهفردی که دارد بسیار مورد توجه محققان

خانواده از نانو کامپوزیتها 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 یلیمری، بهبود قابل توجهی در بسیاری از خواص یلیمر زمینے مانند خواص مکانیکے [۳ و ٤]، مقاومت حرارتی [٥]، مقاومت در برابر شـعله [٦ و ٧]، خواص مغناطیسی [٨]، خـواص الكتريكي [٩]، عبوريذيري [١٠] و افزايش مـدول [11] ایجاد می نماید. به طور کلی سـه روش عمده برای سنتز نانوکامپوزیتهای پلیمر – خاک رس مطرح شده است که این روش ها شامل: روش اختلاط مذاب [۱۲]، اختـ لاط محلولي با استفاده از حلالهاي قطبي [١٣] و پليمريزاسيون درجا [١٤-١٦] مي باشند. در روش اختلاط مذاب، پلیمر در دمای بالای انتقال شیشهای به فضای بین صفحات خاک رس وارد و تحت نیروهای برشمی باعث پراکنش صفحات در ماتریس می شود. در روش محلولی که شامل اختلاط خاک رس و محلول پلیمر است؛ ساختار نانوكامپوزيت حاصل بستگي به ماهيت حلال، غلظت محلول، برهمکنش بین پلیمر و سطح خاک رس و همچنین میرزان کاهش انرژی دارد. در روش پلیمریزاسیون درجا، مونومر مستقيماً براي متورمكردن صفحات خاك رس مورد استفاده قرار می گیرد. پس از تورم لایهها توسط مونومر، یلیمریزاسیون به وسیله حرارت، اشعه و یا نفوذ یک آغاز گر مناسب به درون فضای بین صفحات خاک رس شروع می شود [۱۷ و ۱۸]. در این روش به دلیل نسبت پایین وزن مولكوليي مونومر به پليمر، نفوذ مونومر در فاصله بیــن صفحات خاک رس آســان تر 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 روش های تعلیقی [۲۱]، محلولی [۲۱]، توده [۲۲]، امولسيوني و يا ميني امولسيوني [۱ و ۲۳] تا به حال انجام شده است.

گرچه روش پلیمریزاسیون رادیکالی معمولی، پرکاربردترین روش تھیے مصواد پلیمری در مقیاس صنعتی است، اما این روش یک سری نقاط ضعف دارد که از آن جمله www.SID.ir

قرار گرفته است. از جمله خواص ویژه آن می توان به توانایی بالا در کپسوله کردن مواد معدنی و سهولت در فرآیند هستهزایی اشاره کرد. ویژگی ثانویه ذکر شده به طور مشخص این روش را از پلیمریزاسیون امولسیونی که از فرآیند هستهزایی پیچیدهای برخوردار است، متمایز می کند. در پلیمریزاسیون مینی امولسیونی تنها قطرات مونومری به عنوان مکانهای هستهزایی در نظر گرفته می شوند. حال آنکه در پلیمریزاسیون امولسیونی علاوه بر قطرات، مایسلها نیز در محیط حضور دارند که این امر مشکلاتی را اینکه در پلیمریزاسیون مینی امولسیونی، مشکلات مربوط به اینگه در پلیمریزاسیون مینی امولسیونی، مشکلات مربوط به اینقال جرم (که در پلیمریزاسیون امولسیونی وجود دارد) نیز با توجه به مکانیسم هستهزایی مرتفع گردیده است

تطابق تعادل مربوط به ATRP با سیستم انتخابی برای پلیمریزاسیون به واسطه اصلاح لیگاند متعلق به کمپلکس فلزی، یکی دیگر از ویژگی های 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 نمی تواند برای سیستمهای پراکنده آبی نیز مؤثر واقع شود. تنها آن دسته از لیگاندها می توانند در سیستمهای پراکنده آبی موفق باشند که ضمن تشکیل کمپلکس موثر با فلز واسطه، در فاز آلی نیز محلول باشند [۲۲]. به همین دلیل در این بررسی از لیگاند آب گریز و الا جهت



1) Styrene, dNbpy, CuBr<sub>2</sub>, HD 2) AIBN 3) H<sub>2</sub>O, CTAB  $90^{\circ}C$ 

Cloisite 30B

**بروش نفت** • شماره ٧١

تشکیل کمیلکس استفاده شده است.

مطالعه مراجع حاكي از أن است كه غالباً پليمريزاسيون

رادیکالی معمولی برای سینتز درجای نانوکامپوزیتها در

سیستم مینی امولسیونی به کار رفته است [۳۵ و ۳۲]. Tg

و Deg [۳۵] لاتکس مینی امولسیونی پلی استایرن/ نانو ساپونیت را سنتز کرده و به این نتیجه رسیدند که اکثریت

ذرات لاتکس نهایی دارای شکل کروی با اندازههایی

کمتر از m ۱۰۰ می باشیند. همچنین Tg و Deg [۳۷]

سينتيک پليمريزاسيون ميني امولسيوني استايرن در حضور

ذرات خاک رس را نیز بررسی کردند. Ab lah و

Semsarzad h نیسز اثر نانوذره خساک رس و ماکرو آغازگر را بر سسینتیک پلیمریزاسسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن

و متیل متاکریلات مورد بررسی قرار دادند [۳۸]. سنتز موفقیت آمیز نانوکامپوزیت پراکنشی پلی متیل متاکریلات/

خاک رس به روش ATRP نیےز توسط r Bo tch r و

همکارانش [۳۹] گزارش شده است. Samak d و

همکارانش [٤٠] توانسـتند دو نوع نانوکامپوزیت کپسـوله

شده پلی استایرن/ خاک رس را با استفاده از روش RAFT

در این پژوهش لاتک س یکنواخت درجای نانوکامپوزیت

پلیاستایرن/ خاک رس اصلاحشده ( Clb site **B** ) به روش RATRP در سیستم مینیامولسیونی تهیه شده و

مشخصات نانوكامپوزیت حاصله موردمطالعه و بررسی

در سیستم مینیامولسیونی تهیه کنند.

قرار می گیرد (شکل ۱).

**Exfoliated PS Nanocomposite Latex** 

شکل ۱- روش تهیه لاتکس نانوکامپوزیت پلیاستایرن به روش RATRP

## بخش تجربی مواد

استایرن (Ald ich، ۹۹٪) از ستون پرشده با آلومین خنثی به منظور حذف بازدارنده ها عبور داده شد. خاک رس ( Clo site **B**) برای تبخیر رطوبت موجود، به مدت ۲٤ ساعت در آون خلاء در دمای C<sup>o</sup> م7 قرار گرفت. سایر ترکیبات شامل برمید مس (CB r<sub>2</sub> ، Fluka) (II، ۹۹٪)، ٤و ٤ دی نونیل - ۲و ۲ – بای پیریدین (CB r<sub>2</sub> ، Fluka)، ۹۹٪)، هگزادکان (Ald ich، ۹۹٪)، تتر اهیدرو فوران (Arcos ، AIBN، ۹۹٪)، ۲و ۲ – آزوبیس ایزو بوتیرو نیتریل (Acros ، AIBN، ۹۹٪)، ستیل تری متیل آمونیوم برماید (Acros ، Miger) و آلومینا تری متیل آمونیوم برماید (Acros ، ۹۰۲ ۲۵٪) و آلومینا ستفاده قرار گرفتند.

# تهیه پلیاسـتایرن به روش پلیمریزاسـیون رادیکالی انتقال اتم معکوس در سیستم مینیامولسیون

آنگاه ورودیهای راکتور توسط درپوشهای لاستیکی بسته
شد. ســپس محیط واکنش سه بار عاری از اکسیژن شده و
بــا گاز نیتروژن پر گردیــد. در ادامه دمای راکتور به ℃ ۹۰
افزایش داده میشـود تا واکنش پلیمریزاسیون آغاز گردیده
و طي مدت زمان ٢٠ سـاعت پليمر مطلوب تشكيل شود.
در ابتدای فرآیند، محیط واکنش به رنگ سبز روشن درآمده
بـود، اما به تدریج با پیشـرفت واکنـش، محیط به قهوهای
روشن تغییر رنگ پیدا کرد.
تهیـه درجـای نانوکامپوزیـت پلیاسـتایرن بـه روش
پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم معکوس
برای تهیه نانوکامپوزیت پلیاسـتایرن، ابتـدا میزان دلخواه
خـاک رس (۰/۵، ۱ و ۲ درصـد وزنی نسـبت به مونومر)
با مونومر استایرن (٤ میلیلیتر، ٠/٠٣٤٩ مول) برای مدت
زمان مناسب متورم می شود. سپس این محلول به محلول
آلی محتوی کمپلکس فلزی (عیناً مراحل فرآیند ذکر شــده
در بخش پیشـین انجام میگیرد، بـا این تفاوت که در این
مرحله از ٤ میلی لیتر مونومر استایرن استفاده می شود) اضافه
مرحله از ٤ میلیلیتر مونومر استایرن استفاده میشود) اضافه شــده و پــس از اینکه دقایقی تحت اختــلاط قرار گرفت،

نمونههای پلیمری و نانوکامپوزیتی بر اساس نحوه تهیه و

درصد نانوذره در جدول ۱ آورده شده است.

به مدت یک ساعت جهت تشکیل محلول شفاف تحت

اختلاط قرار داده شـد). سـپس محلول آبـي محتوى ماده

فعال سطحي به تدريج و تحت اختلاط به محلول آلي از

پیش تهیه شده، اضافه گردید. محلول حاصل به مدت ۱۵

دقیقه تحت اختلاط شدید قرار داده شده و سیس برای

همگنسازی 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.

جدول ۱- نام گذاری نمونه های پلیمری و نانو کامپوزیتی

مدت زمان اختلاط مونومر با خاک رس	میزان خاک رس (درصد وزنی)	روش تھيه	نام نمونه
	•	ATRP	PS
۱٤ ساعت	•/0	ATRP درجا	PSNM05
۱٤ ساعت	١	ATRP درجا	PSNM1
۱٤ ساعت	٢	ATRP درجا	PSNM2

۱۷

**پژوش نفت •** شماره ۷۱

و با اســـتفاده از اشــعه با طول موج ۸۳-۱۰٤۰۲ و در دمای اتاق به دست آمدند. سرعت اسکن معادل با ۰/۰۲ درجـه بر ثانیه و ولتاژ و جریان بـه ترتیب برابر با ۷۵ 🕷 و MA ۲۰ مورد استفاده قرار گرفت. طيف FTIR با استفاده از دستگاه Bm em FTIR-Spectrph m eter در محدوده طول موج ٤٠٠٠ -٤٠٠ Cm<sup>-1</sup> به دست آمد. به طور متوسط برای هر نمونه، ۸ بار اسکن انجام شد. نمونهها جهت آزمایش فوق با استفاده از یخش شدن یودر نانوکامیوزیت و یا نمونه پلیمری در قرص KBr و سپس قرارگیری تحت فشــار ۰/۰۱ تور آماده شــدند. طیف رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) نیرز برای نمونه پلیمری و نمونههای استخراج شده از نانوكامپوزيتها گرفته شد. ابتدا نمونهها در حلال کلروفرم دوتره (CDCl<sub>3</sub>) حل شده و سپس طيف آنها با دستگاه HNMR-Spectrph m eter Brk er با فرکانس ۳۰۰ مگاهرتز جمع آوری شـد. تعداد اسـکن به ازای هر نمونه ۱۰ بار بود که با تأخیر زمانی یک ثانیه انجام شـد. برای بررسی ساختار و شکل نمونه پودری سنتز شده از ميكروسكوپ الكتروني روبشي SEM ( Ph lips XLØ ) ساخت کشور هلند با ولتاژ 🖈 ۱۷ برای شتاب دادن الکترون استفاده شد. همچنین برای پوشش سطح نمونهها با طلا به روش رسبوبدهی فیزیکی بخار (P.V.D) از دستگاه لایه نشانی طلا مدل SCDOOS، ساخت شرکت BAL-TEC از کشور سوئیس استفادہ گردید

### نتايج و بحث

لاتکس یکنواخت و پایدار نانوکامپوزیت پلیاستایرن/ خاک رس به شکل درجا و با استفاده از روش RATRP در سیستم مینی امولسیونی با موفقیت تهیه شد. در این بررسی جهت حصول اطمینان از هستهزایی در تمام یا اکثریت قطرات مونومری از آغاز گر محلول در مونومر، AIBN، استفاده شد. اگر چه مواد فعال سطحی غیریونی مانند Brij9 به عنوان پایدارکننده های رایج در سیستم های پراکنده آبی به شمار میروند [۶۱ و ۲۲]، اما استفاده از این ماده فعال سطحی در این بررسی به جهت دمای بالای پلیمریزاسیون با موفقیت چندانی همراه نخواهد بود. این 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 ۲/۰ میکرونی، صفحات خاک رس از زنجیرهای پلیمر جدا شد. در مرحله بعد، عبور محلول از ستون آلومینا منجر به حذف کاتالیست از محلول شد.

اندازه قطرات وذرات مينى امولسيون وتوزيع اندازه أنهابا دستگاه تفرق نور ليزر (DLS, Maler m Nan Zetasizer ZSO UK) تفرق نور ليزر با زاویه تفرق ۱۷٦/۱ اندازه گیری شد. قطر گزارش شده، اندازه متوسط ذره بر اساس شدت-وزن ( z-ae rag) ذرات می باشد و نتیجه دو بار اندازه گیری است که مقدار خطای دستگاه کمتر از ۳٪ تخمین زده شد. همچنین برای این اندازه گیریها، به منظور جلو گیری از اثر رقت روی اندازه ذرات و پایداری آنها، ابتدا نمونه های مینی امولسیون با محلول آبی مادہ فعال سطحی با ہمان غلظتی که برای تهيه ميني امولسيون مادر به كار رفته بود، رقيق شدند. تهیه مینی امولسیون با استفاده از دستگاه التراسونیک (Hielsch r UIP) 0 kl z, German ) ي\_روبدار ( انجام شد. میزان تبدیل نهایی مونومر با استفاده از روش وزنسمنجي تعيين گرديمد. براي تعيين متوسط عددي و وزنمی وزن مولکولی و توزیع آن از روش کروماتوگرافی (GPC, Waters **Ø 0** Ag len **0** ) ژل تراوایی ( با آشـکارگر بر اسـاس شـاخص شکست اسـتفاده شد. ستونهای مورد استفاده به صورت سری به هم وصل شــدند ( PLg 1 0 µm, 🖄 , 🖏 , 🖄 ). ماده مرجع پلیاستایرن استاندارد بوده و حلال مورد نظر تتراهیدروفوران با دبی ۱ ml/min در دمای ℃ ۳۰ بود. از آنجایی که نمونههای خروجی از راکتور دارای میزان زیادی کمپلکـس فلز انتقالی مس میباشـند، بـرای جلوگیری از آسیبدیدن ستونهای دستگاه GPC و همچنین جلوگیری از خطای احتمالی، نیاز است که یون مس از نمونه ها خارج گردد. نمودارهای تفرق اشعه ایکس (XRD) با استفاده از Sieme**a** D**ð** در محدوده زاویه ۲–۱۰ درجه دس\_تگاه www.SID.ir

تعيين مشخصات

تهيه لاتكس هاي يكنواخت...

بالا با اســـتفاده از ماده فعال سطحی Brij9 اجتناب ناپذیر است [٤٣]، 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.

بر اساس این داده ها 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 و قطرات به اثبات میرسد [۲۵]. نمودار مربوط به توزیع اندازه ذرات نمونه خالص پلیمری و نانوکامپوزیتهای مربوطه در شکل ۲ رسم شده است.

	C	
شاخص پراکندگی (PDI)	اندازه قطرات ( dn)	نام نمونه
•/1٣	۱۹٦	PS
•/\A	۲۰۸	PSNM05
•/\\	707	PSNM1
•/10	777	PSNM2

**جدول ۲**- توزیع اندازه قطرات نمونه پلیمری خالص و نانوکامپوزیتها

جدول ۱- توریع اندازه درات تمونه خالص پلیمری و ناتو کامپوریتها				
شاخص پراکن <i>دگی</i> (PDI)	اندازه ذرات ( dm)	نام نمونه		
•/11	120	PS		
• / • V	١٨٠	PSNM05		
• / • V	19.4	PSNM1		
•/11	777	PSNM2		

جدول ۳- توزیع انداز، ذرات نمونه خالص پلیمری و نانوکامپوزیتها



www.SID.ir

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 میکند که این امر می تواند شاهدی بر جای گیری صفحات خاک رس در داخل قطرات مونومری و ذرات یلیمری باشد [۳٦].

بر اساس دادههای حاصل از آزمایش کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) امکان محاسبه وزن مولکولی متوسط عددي، وزن مولكولي متوسط وزني و همچنين شاخص پراکندگی نمونه های پلیمری و نانو کامپوزیتی پس از جداية صفحات نانو از ماتريس پليمري و حذف كاتاليست فراهم مي گردد. در محاسبه وزن مولكولي از طریق تئوری نیاز به در دست داشتن درجه تبدیل می باشد؛ لذا وزن مولكولي عددي تئوري از طريق دادههاي حاصل از وزن سنجي به دست آمد. وزن مولکولي تئوري از طريق

<b>شرنفت</b> • شماره ۷۱	¢,
(14)	معادله ۱ به دست می آید [٤٤]:
$M_n^{\text{theo.}} = \frac{\lfloor M \rfloor_0}{\lceil C u^n \rceil} \times p \times M_c$	(1)
Cu] به ترتيب غلظت اوليه	کــه در معادله فــوق <sub>0</sub> [M] و <sub>0</sub> ["

کــه در مع مونومر و برماید مـس (II)، p درجه تبدیل (که در این بررسی به روش وزنسینجی اندازه گیری شد) و M وزن مولکولی واحد تکراری پلیمر مورد نظر (کے در مورد استایرن این مقدار برابر B ۱۰٤/۱۵ است) می باشد.

نتایے حاصل از آزمون GPC در شکل ۳ آوردہ شدہ است. همچنان کے از نتایج برمی آید، همیه نمونهها، چه نمونه پلیمری خالص و چه نانوکامپوزیتها با درصدهای متفاوت خاک رس، پیک یکتایی با توزیع نسبتاً باریک نشان دادهاند. دادههای استخراج شده از این نمودارها در جدول ٤ خلاصه شده است. این جدول وزنهای مولکولی و شاخص پراکندگی نمونههای پلیمری و نانوکامپوزیتی را نشان می دهد.

جدول ٤- نتایج استخراج شده از آزمون GPC

شاخص بر اکندگی	متوسط وزنی وزن مولکولی ( <sup>۱-</sup> g mb)	ی وزن مولکولی ( <sup>۱</sup> - gn b) تحریر	متوسط عدد تئوري	درصد تىدىل	زمان واکنش ( h)	نام نمونه
1/02	720	٣٨٨٤٥	٤٠٨٢٩	٩٨	۲.	PS
١/٥٤	01910	٣٤٣٦١	377727	٨١	۲.	PSNM05
1/0V	٢٤٧٩٨	7777.	72991	٦.	۲.	PSNM1
١/٦٣	77977	17547	11910	٤٣	۲.	PSNM2



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

توافق مناسب ميان وزن مولكولي متوسط عددي تجربي و تئوری، مقادیر عددی شاخص پراکندگی و تغییر رنگ محیط واکنش از سبز روشن به قهوهای روشن در ابتدای واکنش، نشاندهنده کنترلیذیری و زنده بودن فرآیند پلیمریزاسیون میباشد [23 و ٤٦]. همان گونه که مشاهده میشود با افزایش خاک رس به سیستم، میزان تبدیل و وزن مولكولي محصولات كاهش مييابد. اين كاهش 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 واكنش اختتام از مسير اصلي فرآيند خارج مي شوند [٤٠]. واضح است با افزایش میزان نانو ذره در ماتریس پلیمری، احتمال این واکنش های برگشت ناپذیر افزایش یافته و به موازات آن میزان تبدیل و وزن مولکولی محصولات نیز كاهش بيشترى نشان مىدهند. همچنين كاهش قابليت نفوذ مونومرها و رادیکالها در اثر وجود نانو ذرات رسی نیز می تواند 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 می شود، باعث بالا رفتن شاخص پراکندگی و در نتیجه پهنشدن توزیع وزن مولکولی می گردد. 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 كنترل پذيرى پليمريزاسيون نسبت به پليمريزاسيون 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 می شود. به طور کلی در دمای بالا، میزان شرکت پذیری غیر فعالکنندهها در فاز آلی کاهش می یابد که این امر منجر به کاهش کنترلپذیری فرآیند پلیمریزاسیون و افزایش مقدار شاخص پراکندگی خواهد شد [20].

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

[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 می گردد. 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 نمی شود. اما در نواحی که صفحات از هم جدا نشدهاند و یا در طول هم لغزیده و پراکنده نشدهاند، تفرق اشعه ایکس مشاهده می شود. با توجه به زاویه تفرق، امکان محاسبه فاصله بین صفحات خاک رس نیز فراهم می گردد. در حالت کلی فاصله بین صفحات در اثر نفوذ مولکولهای مونومر و یا زنجیرهای پلیمری می تواند افزایش پیدا کند. محاسبه فاصله بین صفحات خاک رس با

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

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

(٢)

با توجه به شکل ٤ مشاهده می شود که هیچ کدام از نمونه های نانو کامپوزیتی تهیه شده پیک خاصی را در محدوده ٦-٤ درجه (محدوده مورد انتظار) نشان نداده اند، که این امر بیان گر افزایش فاصله میان صفحات خاک رس به واسطه نفوذ زنجیرهای پلیمری به داخل فضاهای میان این صفحات (گالری) است. لذا، می توان نتیجه گرفت که ذرات نانو به صورت کاملاً همگن در ماتریس پلیمر پخش شده اند و محصول نانو کامپوزیت پر اکنشی، حاصل شده است. البته واضح است که پلی استایرن خالص نیز به دلیل عدم حضور صفحات خاک رس هیچ گونه پیک تفرقی نشان نمی دهد (با توجه به روی هم قرار گیری نمودارها، مقادیر محور عمودی دلخواه می باشند).

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). **پژهش نفت** و شماره ۷۱



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

۲۰۰۰ Cm<sup>-1</sup> 1 . . .

PS PSNM 1

۳...

٤...

نتایج حاصل از آزمون HNMR برای نمونه خالص پلیمری و نانوکامپوزیتهای آن در شکل ۲ رسم شده است. پیک مشاهده شده در ناحیه PPM // -/ ۲ مربوط به حلقه فنیل و پیکهای مشاهده شده در ناحیه Ppm ۲/۳ – ۰۵۶ نیز متعلق به متیلن و کربنهای 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 PPM است که که مربوط به هیدروژنهای واحدهای انتهایی است که هالوژن به کربن آن متصل می باشد. وجود این پیک شاهد قدر تمندی دال بر ماهیت زنده فرآیند پلیمریز اسیون انجام گرفته، محسوب می شود.

آزمون SEM یکی از کارآمدترین روشهای بررسی مورفولوژی سطحی به شمار میرود. در شکل ۷ تصویر حاصل از آزمون SEM نمونه نانوکامپوزیتی حاوی ۱ ٪ خاک رس ارائه شده است. لازم به ذکر است که نمونه تقرار گرفت. همان گونه که مشاهده میشود، ذرات دارای مورفولوژی سطحی کروی بوده و از پراکندگی یکنواختی نیز برخوردارند. اندازه ذرات مشاهده شده در محدوده ۲۰۰ m قرار دارد). این نتایج که به خوبی تائید کننده دادههای قرار دارد). این نتایج که به خوبی تائید کننده دادههای حاصل از آزمون DLS است، نیز میتواند شاهدی برای

ییک مربوط به عدد موجیی ۲۸۵۰-۳۱۰۰ مربوط به نوسان باند C-H غيراشباع حلقه فنيل استايرن ميباشد. همچنین نوسان خارج از صفحه حلقه فنیل در حدود اعداد موجی ۲۹۷ و ۲۳۸ cm<sup>-۱</sup> مشاهده می شود. نوسانات مربوط به پیوند C-H نانو ذره خاک رس در حدود عدد موجی ۳٤۰۰ cm<sup>-1</sup> ملاحظه می گردد. پیک مشابهی در نمونه خالص پلیمری نیز مشاهده می شود که این پیک و همچنین پهن بودن پيک مشابه در نمونه نانو کامپوزيتي، مربوط به وجود مقادیر ناچیز رطوبت در نمونههاست که علیرغم تــلاش فراوان جهت حــذف أن، همچنان در نمونهها باقي مانده است. نوسانات مربوط به باند Si-O نانوذره خاک رس در حدود عـدد موجى <sup>1-</sup>۱۰۲۸ cm ملاحظه مي 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 ۲۰۱ ۳۱۱ در نمونه نانوکامپوزیتی نیز مؤید همین مسأله است. حضور پیک در محدوده عدد موجی <sup>--</sup> ۲۵۵ که بیان گر حضور باند C-Br است، نشاندهنده طبیعت زنده انتهای زنجیری میباشد. با استفاده از خاصیت زنده زنجیر (حضور باند C-Br) است كه امكان سنتز كوپليمر بلوك، پيوندى، شاخەاى، ستارەاى و ... فراهم می گردد. دادههای استخراج شده از طیفهای FTIR در جدول ٥ ارائه شدهاند.



شکل ۲- طیف HNMR نمونه پلیمری خالص و سایر نمونه های نانوکامپوزیتی

**پروش نفت** • شماره ۷۱

خالص استايرن مي كاهد. مطابق نتايج أزمون XRD تمامي

نانوکامپوزیتهای تهیهشده به روش پلیمریزاسیون درجا،

ساختار پراکنشی دارند. پیک مربوط به پیوند AI-O و باند

Si-O در طیف FTIR بیان گر قرار گیری موفق نانوذره در

عدد موجبی <sup>۱</sup>-C-Br که موید حضور باند C-Br

است، نشماندهنده طبیعت زنده انتهای زنجیر میباشد. با

توجه به نتایج آزمون HNMR، شکل گیری موفق پلیمر

پلیاستایرن و همچنین ماهیت زنده و کنترل پذیری سیستم

به اثبات رسید. تصویر SEM نیز بیان گر پلیمریزاسیون

مینی امولسیونی موفق و تهیه لاتکس یکنواختی از ذرات

کروی شکل با محدوده اندازه m ۲۰۰ میباشد.



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

نتيجهگيرى

لاتكس يكنواخت نانوكامپوزيت پلىاستايرن/ خاك رس با استفاده از روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم معکوس در سیستم مینیامولسیونی تهیه گردید. نتایج آزمون DLS ماتریس پلیمری است. همچنین حضور پیک در محدوده موفقیت فرآیند همگنسازی و توزیع یکنواخت اندازه قطرات و ذرات را به اثبات رساند. تمامی نمونههای سنتزی اعــم از پلیمر خالص و نانوکامپوزیتهـا، 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 پهنشدن توزیع وزن مولکولی می گردد. بنابراین حضور نانوذره تا حدی از خصلت زنده بودن يليمريز اسيون نسبت به يليمريز اسيون

مراجع

[1]. Ray S.S., and Okamoto M., "Polyn er/lage red is line te nanoo mpoistes a reivew from preparation to proe s ing", Prog. Polym. Sci., Vol. 28, pp. 1539-1641, 2003.

[2]. Fu X., and Qutubuddin S., "Polyn er-b ay nanoo mpois tes ef oliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polg y ene", Polymer, Vol. 42, pp. 807-813, 2001.

[3]. Lan T., and Pinnavaia T.J., "Clay Reinfore d Epox Nanoo mpos tes", 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 Elats omeric Epox Polyn er", Chem. Mater., Vol. 10, pp. 1820-1826, 1998.

[≸ . Messersmith P., and Giannelis E.P., "Sy theis's and Characteria tion of Lage red Silia te-Epoy. Nanoo mpois tes", Chem. Mater., Vol. 6, pp. 1719-1725, 1994.

[6]. Jang B.N., Costache M., and Wilkie C.A., "*The relation*b *ip between thermal degradation behaiv or of polyn er 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 poly y ene-t ay nanoo mpois tes*", 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
*p* heres *o* ns ruc ed by a *e* quential lage ring approab ", Chem. Mater., Vol. 13, pp. 109–116, 2001.

[9]. Hu Y.Q., Wu H.P., Gonsalves K.E., and Merhari L., "Nanoo mpois te reists of relet ron 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 lage red is line te-elate omer nanoo mpois tes", Polym. Composites, Vol. 19, pp. 608-617, 1998.

[12]. Marius C., Heidecker M. J., Manias E., and Wilkie A., "*Preparation and b arat eria tion of poly (ethly ene terephthalate)/t ay nanoo mposites by melt blending us ng thermally s able s rfat ants*", Polym. Adv. Technol., Vol. 17, pp. 764-771, 2006.

[13]. Ginzburg V., Singh C., and Balazs C., "Theoretia I Phase Diagrams of Polyn er/Clay Composites The Role of Grafted Organic Modifiers", Macromolecules, Vol. 33, pp. 1089-1099, 2000.

[14]. Paul D.R., and Robeson L.M., "Polyn er nanoteb nology nanoo mpois tes", Polymer, Vol. 49, pp. 3187-3204, 2008.

[15]. Hasegawa N., Okamoto H., Kawasumi M., and Usuki A., "*Preparation and meb ania I properties of poly yrene-c ay htp rids*", 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<sup>+</sup>-Montmorillonite Nanocomposites", Macromol. Rapid. Commun., Vol. 23, pp. 191-195, 2002.

[17]. Nguyen Q., and Baird D., "*Preparation of polyn er-b ay nanoo mpois tes and their properties*", Adv. Polym. Technol., Vol. 25, pp. 270-285, 2006.

[18]. Alexandre M., and Dubois Ph., "Polyn er-lage red is line te nanoo mpois tes preparation, properties and us of a new b as 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 b arat erize tion 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 polyts y ene nanoo mpois te with mine d b ay anb ored and free b ains iv a atom trans er radia I polyn erize tion", AIChE J, Vol. 57, pp. 1873-1881, 2011.

**بروش آفت •** شماره ٧١ 28

[21]. Wang D., Zhu J., Yao Q., and Wilkie A., "A Comparison of Various Methods for the Preparation of Polystyrene and Polý methy methac ly ate) Clay Nanoo mpois tes", 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 Nanoo mposites by Miniemulsion Polymerization*", Macromol. Reac. Engin., Vol. 2, pp. 80-89, 2008.

[24]. Braunecker W., and Matyjaszewski K., "Controlled/liv ng radia I polyn eriz tion: Features deve lopments, and perpectives", Prog. Polym. Sci., Vol. 32, pp. 93-146, 2007.

[25]. Qiu J., Charleux B., and Matyjaszewski K., "*Cntrolled/liv ng radia I polyn eria tion in aqueous media: homo*geneous and heterogeneous **g** ems", Prog. Polym. Sci., Vol. 26, pp. 2083-2134, 2001.

[26]. Wang S., and Matyjaszewski K., "Controlled/»liiv ng» radia I polyn eria tion. atom trans er radia I polyn erization in the pres ne of trans tion-metal o mples s", 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-butylphen-oxide) 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 Radia I Polyn eria tions", 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 Polyn eria tion", Macromolecules, Vol. 38, pp. 4139- 4146, 2005.

[32]. Jakubowski W., Min K., and Matyjaszewski K., "Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom Transfer Radia I Polyn eria tion of Sty ene", 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., "Syn theis s of polysy y ene ena psulated nanoa ponite o mpois te latex is a miniemulis on polyn erization", Polymer, Vol. 48, pp. 4337-4343, 2007.

[36]. Tong Zh., and Deng Y., "Synthesis of water-base d polysing ene-nanobay or moosite or prime enison is a miniemulis on polynerization", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 45, pp. 2641-2645, 2006. [37]. Tong Zh., and Deng Y., "*Kinetis of miniemulis on polyn eriz tion of try ene in the pres ne of organol: ay*", Macromol. Mater. Eng., Vol. 293, pp. 529-537, 2008.

[38]. Abdollahi M., and Semsarzadeh M.A., "Effect of nanot ay and mac oinitiator on the k netis of atom trans er radia I homo- and o polyn eriz tion of to y ene and methly methac ly ate initiated with CCI3-terminated poly (iv nly ae tate) mac oinitiator", Eur. Polym. J., Vol. 45, pp. 985-995, 2009.

[39]. Bottcher H., Hallensleben M.L., Nu S., Wurm H., Bauer J., and Behrens P., "*Organić inorganic hybrids by (living)/controlled ATRP grafting from layered silicates*", J. Master. Chem., Vol. 12, pp. 1351-1354, 2002.

[40]. Samakande A., Sanderson R., and Hartmann P., "*Ena pa lated t ay partit es in poly y ene 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., "Dee lopment of an ab initio emuls on atom trans er radia I polyn eria tion: from mic oemuls on to emuls on", 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., "Ree re atom trans er radia I polyn eria tion in miniemulis on", 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., "*Rev re atom trans er radie I polyn eriz tion of s yrene in emulsion initiated by AIBN or V50*", Chinese science bulletin, Vol. 50(14), pp. 1445-1448, 2005.