

کوپلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده / زنده استایرن و متیل متاکریلات در محیط پراکنده آبی: سنتز و شناسایی نانوکامپوزیت

پژوهش‌نفت

سال بیست و چهارم
شماره ۷۸

صفحه، ۸۳-۷۱ ۱۳۹۳

تاریخ دریافت مقاله: ۹۱/۱۲/۱۸

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۲/۲/۲۸

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

۱- دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۲- دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۳- دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

تمامی نانوکامپوزیت‌های سنتزی به روش پلیمریزاسیون درجا بود. نتایج FTIR نشان‌دهنده قرارگیری موفق ذرات نانو در ماتریس پلیمری است. تصاویر SEM نیز توزیع یکنواخت ذرات کروی نانوکامپوزیت کوپلیمر (استایرن-متیل متاکریلات) / خاک رس با محدوده اندازه ۲۰۰ nm را نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: کوپلیمر (استایرن-متیل متاکریلات)، نانوکامپوزیت، پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم معکوس، پلیمریزاسیون مینی‌مولسیون، خاک رس

مقدمه

نانوکامپوزیت‌های پلیمر-خاک رس به‌علت بهبود خواص فوق‌العاده‌ای که نسبت به کامپوزیت‌های رایج از خود نشان می‌دهند، در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. طبق گزارشات موجود و تحقیقات انجام گرفته، افزایش مقادیر اندکی خاک رس به ماتریس پلیمری بهبود قابل توجهی در بسیاری از خواص پلیمر زمینه مانند خواص مکانیکی [۱ و ۲]، مقاومت حرارتی [۳]، مقاومت در برابر شعله [۴ و ۵]، خواص مغناطیسی [۶]، خواص الکتریکی [۷]، عبورپذیری [۸]، افزایش مدول [۹] و برخی دیگر از

چکیده

لاتکس پایدار نانوکامپوزیت کوپلیمر (استایرن-متیل متاکریلات) / خاک رس به روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم معکوس در سیستم مینی‌مولسیون و در دمای ۹۰ °C سنتز شد. پلیمریزاسیون مینی‌مولسیون به جهت فواید فراوان آن در کپسوله کردن مواد معدنی، سهولت فرآیند هسته‌زایی، و حذف حلال‌های آلی مورد استفاده قرار گرفت. درجه تبدیل نهایی مونومر با استفاده از روش وزن‌سنجی اندازه‌گیری شد. توزیع اندازه قطرات و ذرات نیز با استفاده از روش تفرق دینامیکی نور (DLS) به‌دست آمد. همچنین متوسط عددی وزنی و وزن مولکولی و شاخص پراکندگی با استفاده از روش کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) مورد ارزیابی قرار گرفت. توزیع وزن مولکولی در مورد نمونه‌های نانوکامپوزیتی پهن‌تر بوده و با افزایش میزان نانوذره نیز پهن‌تر گردید. درصد مولی و میزان تبدیل هر یک از مونومرها در زنجیرهای کوپلیمری با استفاده از روش طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (H NMR) تخمین زده شد. نتایج تفرق اشعه ایکس (XRD) نشان‌دهنده ساختار پراکنشی

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی

haddadi@aut.ac.ir

سایر روش‌های پلیمریزاسیون رادیکالی زنده مورد توجه قرار گرفته است. برخی از مزایای این روش عبارتند از: میزان حساسیت کمتر به ناخالصی‌ها، آسان بودن شرایط کاری آن مانند دما و فشار و همچنین در دسترس بودن مواد مورد نیاز به شکل تجاری. 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، گرادیانی و پیوندی) و پلیمرهایی با توپولوژی متفاوت قابل سنتز هستند [۲۴]. همچنین طیف وسیعی از مونومرهای مختلف مانند مونومرهای استایرنی، اکریلات‌ها، متاکریلات‌ها، اکریلونیتریل، اکریل‌آمیدها و اکریلیک‌اسیدها با این روش قابل پلیمریزاسیون هستند [۲۵]. یکی دیگر از مهم‌ترین مزایای روش ATRP امکان استفاده از روش‌های متنوع شروع است. روش شروع معکوس یکی از مهم‌ترین راه حل‌های موجود برای غلبه بر مشکلات ناشی از حساسیت اجزای اولیه فرآیند ATRP نسبت به هوا و اکسیژن است که در صورت استفاده از این روش شروع، فرآیند اجرایی پلیمریزاسیون تسهیل خواهد شد [۱۹].

پلیمریزاسیون مینی‌امولسیون به جهت خواص منحصر به فردی که دارد، بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است. از جمله خواص ویژه آن می‌توان به توانایی بالا در کپسوله کردن مواد معدنی، سهولت در فرآیند انتقال حرارت در سیستم، حذف حلال‌های آلی که غالباً بسیار مضر می‌باشند و سهولت در فرآیند هسته‌زایی اشاره کرد. آخرین ویژگی ذکر شده به‌طور مشخص این روش را از پلیمریزاسیون امولسیون که فرآیند هسته‌زایی پیچیده‌ای دارد، متمایز می‌کند. با توجه به این نکته که در روش پلیمریزاسیون مینی‌امولسیون، غلظت ماده فعال سطحی به‌کار رفته کمتر از غلظت مایسل بحرانی (CMC)^۴ است، تنها قطرات مونومری موجود به عنوان مکان‌های هسته‌زایی در نظر گرفته می‌شوند. در حالی که در پلیمریزاسیون

خواص را به‌دنبال خواهد داشت. به‌طور کلی چهار روش عمده برای سنتز نانوکامپوزیت‌های پلیمر-خاک رس مطرح شده که این روش‌ها شامل روش اختلاط مذاب، اختلاط محلولی با استفاده از حلال‌های قطبی، تکنیک سل/ژل و پلیمریزاسیون درجا می‌باشد [۱۰]. در روش پلیمریزاسیون درجا، مونومر مستقیماً برای متورم کردن صفحات خاک رس مورد استفاده قرار می‌گیرد. پس از تورم لایه‌ها توسط مونومر، پلیمریزاسیون به‌وسیله حرارت، اشعه و یا نفوذ یک آغازگر مناسب به درون فضای بین صفحات خاک رس شروع می‌شود [۱۱ و ۱۲]. در این روش به‌دلیل نسبت پایین وزن مولکولی مونومر به پلیمر، نفوذ مونومر در فاصله بین صفحات خاک رس آسان‌تر است. در نتیجه عمدتاً ساختار پراکنشی نانوکامپوزیت حاصل می‌شود. بنابراین روش پلیمریزاسیون درجا مورد توجه بیشتری واقع شده است [۱۳ و ۱۴]. قابل ذکر است که روش پلیمریزاسیون درجا به روش‌های تعلیقی [۱۵]، محلولی [۱۵]، توده [۱۶]، امولسیون و یا مینی‌امولسیونی [۱۷ و ۱۸] انجام می‌گیرد.

اگرچه امروزه با استفاده از روش پلیمریزاسیون رادیکالی معمولی، بیش از ۵۰٪ محصولات پلیمری در مقیاس صنعتی تولید می‌شوند، اما این روش نقطه ضعف‌هایی نیز دارد که از آن جمله می‌توان به ضعف کنترل‌پذیری و توزیع جرم مولکولی، طراحی ساختار مولکولی پلیمر محصول و ناتوانی در سنتز کوپلیمرهای قطعه‌ای اشاره کرد [۱۹ و ۲۰]. وجود همین نقایص، محققان را به سمت توسعه روش‌هایی سوق داد که ضمن برخورداری از مزایای روش رادیکالی معمولی، نقاط ضعف این روش را نیز بهبود بخشند. لذا با گسترش روش‌های پلیمریزاسیون و به‌وجود 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 [۲۱] (ATRP)^۱، پلیمریزاسیون رادیکالی با واسطه نیتروکسید [۲۲] (NMP)^۲، پلیمریزاسیون انتقال افزایشی-جدایشی بازگشت‌پذیر [۲۳] (RAFT)^۳ برای این منظور به‌کار گرفته شده‌اند. از میان روش‌های پلیمریزاسیون رادیکالی زنده، روش ATRP به‌دلیل مزایای متعدد بیش از

1. Atom Transfer Radical Polymerization
2. Nitroxide-Mediated Polymerization
3. Reversible Addition Fragmentation Transfer Polymerization
4. Critical Micelle Concentration

پلی استایرن/ خاک رس را با استفاده از روش RAFT در سیستم مینی امولسیون تهیه کنند [۳۳].

در این تحقیق به بررسی تهیه لاتکس در جای نانوکامپوزیت کوپلیمر (استایرن-متیل متاکریلات)/ خاک رس اصلاح شده به روش RATRP در سیستم مینی امولسیون پرداخته شده است. میزان مشارکت هر یک از مونومرها در زنجیرهای کوپلیمری، اثر ماهیت عامل اصلاح کننده در میزان این مشارکت و اثر افزایش نانوذره در محیط بر میزان تبدیل جزئی هر یک از مونومرها مورد ارزیابی قرار گرفته است. همچنین ماهیت زنده و کنترل پذیری فرآیند به اثبات رسیده و برخی از خواص نانوکامپوزیت های سنتزی نیز بررسی شده است. شکل ۱ شمای عمومی فرآیند پلیمریزاسیون انجام گرفته را نشان می دهد.

بخش تجربی

مواد

استایرن (Aldrich, ۹۹٪) و متیل متاکریلات (Merck, ۹۹٪) از ستون پر شده با آلومین خشی به منظور حذف بازدارنده ها عبور داده شدند. خاک رس (Cloisite 30B) برای تبخیر رطوبت موجود، به مدت ۲۴ ساعت در آن خلاء در دمای °C ۶۵ قرار گرفت. سایر ترکیبات شامل برمید مس (CuBr, Fluka, II, ۹۹٪)، ۴ و ۴-دی نونیل-۲-۲-بای پیریدین (Aldrich, dNbpy, ۹۷٪)، هگزادکان (Aldrich, ۹۹٪)، تترا هیدرو فوران (Merck, ۹۹٪)، ۲ و ۲-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 کوپلیمر (استایرن- متیل متاکریلات) به روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم معکوس در سیستم

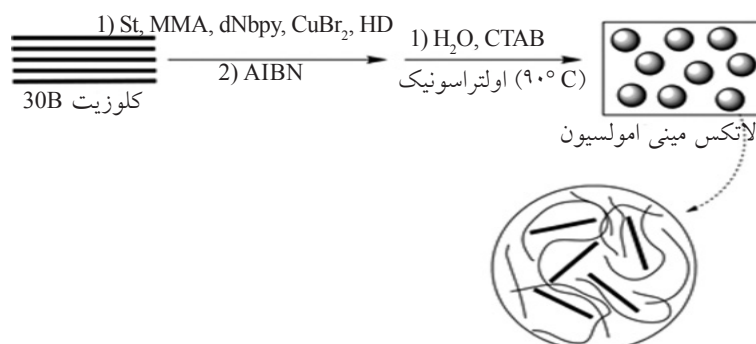
مینی امولسیون

برای تهیه کوپلیمر (استایرن- متیل متاکریلات) ابتدا مقدار 0.039 gr CuBr_2 (0.174 mmol) به همراه 0.349 gr dNbpy (0.142 mmol) جهت تشکیل کاتالیست فلز انتقالی به ظرف شیشه ای کوچک دربسته محتوی $5/3 \text{ ml}$ مونومر استایرن (0.046 mol)، $2/4 \text{ ml}$ مونومر متیل متاکریلات (0.023 mol) و 0.37 gr هگزادکان (0.128 mmol) بوده است اضافه شدند [۱۳].

امولسیون (به جهت استفاده از غلظت های بالاتر از CMC برای ماده فعال سطحی) علاوه بر قطرات، مایسل ها نیز در محیط حضور دارند که این امر مشکلاتی را در تعیین محل هسته گذاری به همراه خواهد داشت. ضمن اینکه در پلیمریزاسیون مینی امولسیون مشکلات مربوط به انتقال جرم (که در پلیمریزاسیون امولسیون وجود دارد) با توجه به مکانیسم هسته زایی مرتفع گردیده است [۲۰].

یکی دیگر از ویژگی های قابل توجه روش ATRP نسبت به سایر روش های پلیمریزاسیون زنده، تطابق تعادل آن با سیستم انتخابی برای پلیمریزاسیون به واسطه اصلاح لیگاند متعق به کمپلکس فلزی درگیر در تعادل است [۲۶]. امروزه این مسأله کاملاً پذیرفته شده که هر لیگاندی که در سیستم های توده ای و یا محلولی موفق عمل می کند، الزاماً نمی تواند در سیستم های پراکنده آبی نیز موفق ظاهر شود. تنها آن دسته از لیگاندها می توانند در سیستم های پراکنده آبی موفق باشند که ضمن تشکیل کمپلکس موثر با فلز واسطه، در محل انجام پلیمریزاسیون (فاز آلی) نیز به قدر کافی محلول باشند [۲۷]. به همین دلیل در این بررسی از لیگاند آب گریز dNbpy جهت تشکیل کمپلکس استفاده شده است.

مطالعه مراجع حاکی از آن است که غالباً پلیمریزاسیون رادیکالی معمولی برای سنتز در جای نانوکامپوزیت ها در سیستم مینی امولسیون به کار رفته است [۲۸ و ۲۹]. تانگ و دنگ لاتکس مینی امولسیون پلی استایرن/نانو ساپونیت را سنتز کردند [۲۸]. مطابق با نتایج حاصل از این بررسی، اکثریت ذرات لاتکس نهایی دارای شکل کروی با اندازه هایی کمتر از 100 nm بوده اند. عبدلهی و سمسارزاده نیز اثر نانوذره خاک رس و ماکروآغازگر را بر سینتیک پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن و متیل متاکریلات مورد بررسی قرار دادند [۳۰]. چویی و همکارانش، سنتز موفق ساختار پراکنشی نانوکامپوزیت پلی (استایرن- کو- متیل متاکریلات)/ خاک رس را به روش پلیمریزاسیون امولسیون چند مرحله ای گزارش کرده اند [۳۱]. همچنین سنتز موفقیت آمیز نانوکامپوزیت پراکنشی پلی متیل متاکریلات/خاک رس به روش ATRP توسط بانچر و همکاران گزارش شده است [۳۲]. ساماکاندا و همکارانش نیز توانستند دو نوع نانوکامپوزیت کپسوله شده



نانو کامپوزیت پراکنشی کوپلیمر (استایرن-متیل متاکریلات)

شکل ۱- تصویر شماتیک فرآیند تهیه لاتکس نانو کامپوزیت کوپلیمر (استایرن-متیل متاکریلات) به روش RATRP در سیستم مینی امولسیون

تهیه در جای لاتکس نانو کامپوزیت کوپلیمر (استایرن-متیل متاکریلات) به روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم معکوس در سیستم مینی امولسیون

برای تهیه لاتکس نانو کامپوزیت کوپلیمر (استایرن-متیل متاکریلات) ابتدا میزان دلخواه خاک رس (۰/۵)، ۱ و ۲٪ وزنی نسبت به مونومر) با مونومر استایرن (۴ ml، ۰/۰۳۴۹ mol) برای مدت زمان مناسب متورم می‌شوند. سپس این محلول به محلول آلی محتوی کمپلکس فلزی اضافه می‌شود (عیناً مراحل فرآیند ذکر شده در بخش پیشین انجام می‌گیرد، با این تفاوت که در این مرحله از ۱/۳ ml مونومر استایرن و ۲/۴ ml مونومر متیل متاکریلات استفاده می‌شود). پس از اینکه دقایقی تحت اختلاط قرار گرفت، همان مراحل سنتز پلیمر خالص تکرار می‌گردد.

نام‌گذاری نمونه‌های پلیمری و نانو کامپوزیتی بر اساس نحوه تهیه و درصد نانو ذره در جدول ۱ آورده شده است. جداسازی زنجیرهای پلیمری از صفحات خاک رس و حذف کاتالیست

برای جداسازی زنجیرهای پلیمری از صفحات خاک رس، ابتدا نمونه‌ها در حلال تتراهیدرو فوران حل شد. سپس به وسیله اولتراسانتریفیوژ با سرعت بالا و عبور محلول از فیلترهای ۰/۲ μm صفحات خاک رس از زنجیرهای پلیمر جدا شد. در مرحله بعد عبور محلول از ستون آلومینا منجر به حذف کاتالیست از محلول گردید.

مخلوط حاصل حدود 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 همگن‌سازی به محلول افزوده شود. بنابراین مقدار ۰/۲۸ gr AIBN/۰/۱۷۴ (mmol) نیز تحت اختلاط به محلول فوق اضافه شد. محلول آبی مورد استفاده نیز در اثر اختلاط میزان ۰/۳ gr از CTAB با ۴۸ cc آب دیونیزه تشکیل شد و مخلوط به مدت ۳۰ min 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 شد. محلول حاصل به مدت ۱۰ min تحت اختلاط شدید قرار داده شده سپس برای همگن‌سازی تحت اولتراسونیک قرار گرفت. پس از فرآیند همگن‌سازی، محلول به سرعت به راکتور شیشه‌ای دو جداره مجهز به مبرد و شیر ورودی نیتروژن منتقل شد. آنگاه ورودی‌های راکتور توسط درپوش‌های پلاستیکی بسته شد. این مرحله می‌باید با دقت کافی همراه باشد؛ چون ضروری است در حین انجام واکنش از ورود هر گونه اکسیژن به محیط واکنش اجتناب شود. سپس محیط واکنش سه بار عاری از اکسیژن شده و با گاز نیتروژن خنثی پر گردید.

اکنون دمای راکتور به ۹۰ °C افزایش داده می‌شود تا واکنش پلیمریزاسیون آغاز گردیده و کوپلیمر 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 می‌کند.

جدول ۱- نام‌گذاری نمونه‌های پلیمری و نانوکامپوزیتی

نام نمونه	روش تهیه	میزان خاک رس (درصد وزنی)	مدت زمان اختلاط مونومر با خاک رس (ساعت)
PSMM	ATRP	۰	-----
PSMNM ۰/۵	ATRP درجا	۰/۵	۱۵
PSMNM ۱	ATRP درجا	۱	۱۵
PSMNM ۲	ATRP درجا	۲	۱۵

تعیین مشخصات

رزونانس مغناطیسی هسته برای نمونه پلیمری و نمونه‌های استخراج‌شده از نانوکامپوزیت‌ها به‌دست آمد. ابتدا نمونه‌ها در حلال کلروفرم دوتره‌شده ($CDCl_3$) حل شد و سپس طیف آنها با دستگاه HNMR-Spectrophotometer Bruker با فرکانس ۳۰۰ MHz جمع‌آوری گردید. نمودارهای تفرق اشعه ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه Siemens D5000 در محدوده زاویه ۲-۱۰ درجه با استفاده از اشعه با طول موج $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ و در دمای اتاق به‌دست آمد. سرعت اسکن معادل با یک درجه در ۰/۲ ثانیه و ولتاژ و جریان به ترتیب برابر با ۳۵ kV و ۳۵ mA مورد استفاده قرار گرفت. طیف FTIR با استفاده از دستگاه Bomem FTIR-Spectrophotometer در محدوده طول موج $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ به‌دست آمد. به طور متوسط برای هر نمونه ۸ بار اسکن انجام شد. نمونه‌ها جهت آزمایش فوق با استفاده از پخش‌شدن پودر نانوکامپوزیت و یا پلیمر در قرص KBr و سپس قرار گرفتن تحت فشار ۰/۱ تور، حاصل شد برای بررسی ساختار و شکل نمونه پودری سنتز شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM Philips XL30) ساخت کشور هلند با ولتاژ ۱۷ kV برای شتاب دادن الکترون استفاده گردید. همچنین برای پوشش سطح نمونه‌ها با طلا از روش رسوب‌دهی فیزیکی بخار (P.V.D)، دستگاه لایه نشانی طلا مدل SCDOOS، ساخت شرکت BAL-TEC از کشور سوئیس مورد استفاده قرار گرفت.

نتایج و بحث

لاتکس پایدار نانوکامپوزیت کوپلیمر (استایرن-متیل متاکریلات)/خاک رس به روش پلیمریزاسیون درجا و

اندازه قطرات و ذرات مینی‌امولسیون و توزیع اندازه آنها با دستگاه تفرق نور لیزر (DLS, Zetsizer ZS 90, UK Malvern Nano) با زاویه تفرق ۱/۱۷۶ اندازه‌گیری شد. همچنین برای این اندازه‌گیری‌ها، ابتدا نمونه‌های مینی‌امولسیون با محلول آبی ماده فعال سطحی با همان غلظتی که برای تهیه مینی‌امولسیون مادر به‌کار رفته بود، برای جلوگیری از اثر رقت روی اندازه ذرات و پایداری آنها، رقیق شدند. تهیه مینی‌امولسیون با استفاده از دستگاه اولتراسونیک 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 رروماتوگرافی ژل‌تراوایی (GPC, Waters 2000 Agi-) با نشان‌گر بر اساس شاخص شکست استفاده شد. ستون‌های مورد استفاده به‌صورت سری به هم وصل شدند (PLgel 10 μm , 500Å, 1000Å, 10000Å). ماده مرجع پلی‌استایرن استاندارد بوده و حلال مورد نظر تتراهیدروفوران با دبی ۱ ml/min در دمای ۳۰ °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 بروز خطای احتمالی، نیاز به خارج‌سازی یون مس از نمونه‌ها می‌باشد که این عمل مطابق روش ذکر شده انجام پذیرفت. همچنین در مورد نمونه‌های نانوکامپوزیتی پیش از حذف یون مس، صفحات خاک رس طبق آنچه که ذکر شد از ماتریس پلیمری خارج شد. ترکیب مونومرها در کوپلیمر و میزان تبدیل هر یک از مونومرها با استفاده از روش طیف‌سنجی

بر اساس داده‌های حاصل از آزمایش کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC)، امکان محاسبه وزن مولکولی متوسط عددی، وزن مولکولی متوسط وزنی و همچنین شاخص پراکندگی نمونه‌های پلیمری و نانوکامپوزیتی پس از جدایش صفحات نانو از ماتریس پلیمری و حذف کاتالیست فراهم می‌گردد. نتایج حاصل از آزمون GPC که در شکل ۲ آورده شده نشان می‌دهد که همه نمونه‌ها، چه نمونه پلیمری خالص و چه نانوکامپوزیت‌ها با درصد‌های متفاوت خاک رس، پیک یکتایی به همراه شانه نشان داده‌اند.

داده‌های استخراج شده از این نمودارها در جدول ۳ خلاصه شده است. این جدول وزن‌های مولکولی و شاخص پراکندگی نمونه‌های پلیمری و نانوکامپوزیتی را نشان می‌دهد. توافق مناسب میان وزن مولکولی متوسط عددی تجربی و تئوری و تغییر رنگ محیط واکنش از سبز روشن به قهوه‌ای روشن در ابتدای واکنش نشان‌گر کنترل‌پذیری و زنده بودن فرآیند پلیمریزاسیون است [۳۵]. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش خاک رس به سیستم، میزان تبدیل و وزن مولکولی محصولات کاهش می‌یابد.

این کاهش به این علت مشاهده می‌شود 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 واکنش اختتام روی می‌دهد. بنابراین از مسیر اصلی فرآیند خارج می‌شوند [۳۳]. واضح است با افزایش میزان نانو ذره در ماتریس پلیمری، شانس واکنش‌های برگشت‌ناپذیر افزایش یافته و به موازات آن میزان تبدیل و وزن مولکولی محصولات نیز کاهش بیشتری نشان می‌دهد.

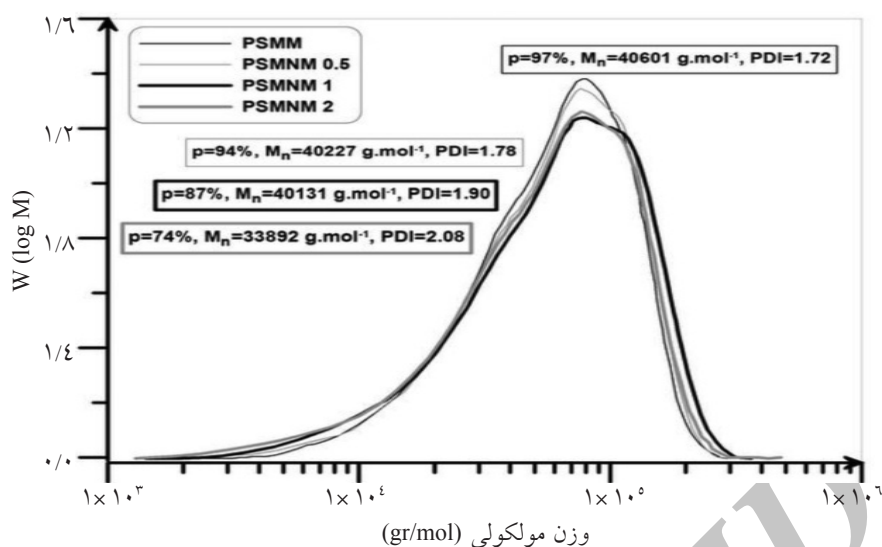
با استفاده از روش RATRP در سیستم مینی‌امولسیون با موفقیت تهیه شد. در این بررسی جهت اطمینان از هسته‌زایی در تمامی یا اکثریت قطرات مونومری از آغازگر محلول در مونومر (AIBN) استفاده شد. به طور کلی اگر چه مواد فعال سطحی غیریونی مانند Brij98 به‌عنوان پایدارکننده‌های رایج در سیستم‌های پراکنده آبی به‌شمار می‌روند [۳۴]، اما استفاده از این ماده فعال سطحی در این بررسی به جهت دمای بالای پلیمریزاسیون با موفقیت چندانی همراه نخواهد بود. لذا در این بررسی از ماده فعال سطحی کاتیونی CTAB به‌عنوان پایدارکننده استفاده شد. البته علاوه بر ماده فعال سطحی، هگزادکان نیز برای پایداری بیشتر سیستم مورد استفاده قرار گرفت.

نتایج حاصل از دستگاه تفرق نور لیزر (DLS) که در جدول ۲ ارائه شده، به وضوح نشان می‌دهد که فرآیند همگن‌سازی با موفقیت انجام شده است. مقادیر به‌دست آمده برای شاخص پراکندگی نیز نشان‌دهنده توزیع یکنواخت و همگن اندازه قطرات مونومری و ذرات پلیمری است. همچنین با استفاده از این داده‌ها ثابت می‌شود که قطرات و ذرات پلیمری موجود در سیستم در محدوده تعریف شده و قابل قبول پلیمریزاسیون مینی‌امولسیونی قرار دارند [۲۰].

با توجه به مقادیر عددی ارائه شده در جدول ۲ می‌توان دریافت که با افزایش نانو ذره در لاتکس پلیمری، اندازه متوسط قطرات از ۱۴۸ nm به ۲۲۷ nm و اندازه متوسط ذرات پلیمری نیز از ۱۳۸ nm به ۱۹۰ nm افزایش پیدا می‌کند که این امر دلیل خوبی مبنی بر جای‌گیری صفحات خاک‌رس در داخل قطرات مونومری و ذرات پلیمری می‌باشد [۲۹].

جدول ۲- توزیع اندازه قطرات و ذرات نمونه‌های پلیمری خالص و نانوکامپوزیت‌ها

نام نمونه	اندازه قطرات (d. nm)	شاخص پراکندگی (PDI)	اندازه ذرات (d. nm)	شاخص پراکندگی (PDI)
PSMM	۱۴۸	۰/۶۰	۱۳۸	۱۰/۰
PSMNM ۰/۵	۱۶۸	۰/۲۰	۱۴۷	۰/۷۰
PSMNM ۱	۱۹۷	۱۳/۰	۱۶۷	۰/۱۷
PSMNM ۲	۲۲۷	۱۱/۰	۱۹۰	۱۹/۰



شکل ۲- نمودار توزیع وزن مولکولی نمونه پلیمری خالص و سایر نانوکامپوزیت‌ها

جدول ۳- نتایج استخراج شده از آزمون GPC

شاخص پراکندگی	متوسط وزنی وزن مولکولی (g.mol ⁻¹)	متوسط عددی وزن مولکولی (g.mol ⁻¹)		درصد تبدیل	زمان واکنش (hr)	نام نمونه
		تجربی	تئوری			
۱/۷۲	۷۰۰۵۳	۴۰۶۰۱	۳۹۵۸۰	۹۷	۲۲	PSMM
۱/۷۸	۷۱۷۸۵	۴۰۲۲۷	۳۸۳۵۶	۹۴	۲۲	PSMNM ۰/۵
۱/۹۰	۷۶۳۴۱	۴۰۱۳۱	۳۵۵۰۰	۸۷	۲۲	PSMNM ۱
۲/۰۸	۷۰۵۴۵	۳۳۸۹۲	۳۰۱۹۵	۷۴	۲۲	PSMNM ۲

کاهش می‌یابد که این امر منجر به کاهش کنترل‌پذیری فرآیند پلیمریزاسیون و افزایش مقدار شاخص پراکندگی می‌شود خواهد شد [۳۵]. اکنون با استفاده از همین اصل کلی شانه‌های موجود در پیک‌های GPC نیز توجیه می‌گردد. با توجه به اینکه واکنش کوپلیمریزاسیون در دمای نسبتاً بالا انجام می‌گیرد، تمایل و میزان شرکت‌پذیری غیر فعال‌کننده‌ها در فاز آلی کاهش یافته و بخشی از آنها به فاز آبی منتقل می‌شوند. با کاهش غلظت این عوامل در محل پلیمریزاسیون، برخی از زنجیرهای در حال رشد با یکدیگر جفت شده و واکنش اختتام روی می‌دهد. بنابراین فرآیند از مسیر اصلی خود خارج می‌شود که این پدیده نه تنها باعث افزایش مقدار عددی شاخص پراکندگی می‌شود، بلکه پدید آمدن شانه در پیک‌های GPC را نیز به دنبال خواهد داشت.

همچنین کاهش قابلیت نفوذ مونومرها و رادیکال‌ها در اثر وجود نانو ذرات رسی می‌تواند عامل موثر دیگری در کاهش میزان تبدیل با افزایش خاک رس در ماتریس پلیمر به شمار آید. از طرف دیگر 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 واضح‌تر خواهد شد. بنابراین حضور نانوذره تا حد کمی از خصلت زنده بودن و کنترل‌پذیری پلیمریزاسیون نسبت به کوپلیمریزاسیون خالص می‌کاهد. توجه به این نکته ضروری است که مقدار نسبتاً بالای 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

به منظور تعیین درصد مولی هر یک از مونومرها در زنجیرهای کوپلیمر و همچنین تخمین میزان تبدیل جزئی هر یک از مونومرها، از آزمون طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ($^1\text{H NMR}$) استفاده شد. طیف $^1\text{H NMR}$ نمونه پلیمری خالص و نانوکامپوزیت‌های مربوطه در شکل ۳ آورده شده است.

$$\%St = \frac{\frac{S_{Ph}}{5}}{\left(\frac{S_{Ph}}{5} + \frac{S_M}{3}\right)} \times 100 \quad (1)$$

$$\%MMA = \frac{\frac{S_M}{3}}{\left(\frac{S_{Ph}}{5} + \frac{S_M}{3}\right)} \times 100 \quad (2)$$

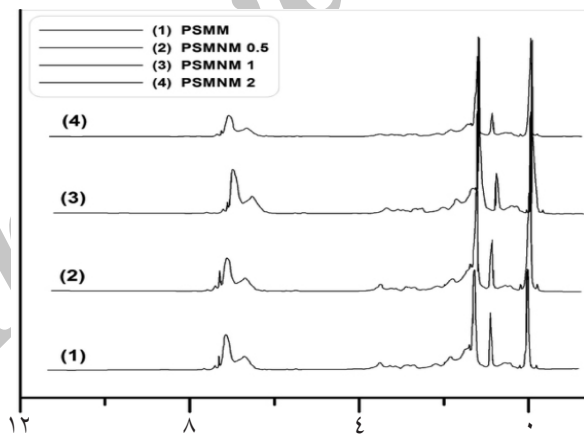
همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، وجود پیک‌های مربوط به حلقه فنیل استایرن در نواحی ۶/۶-۴/۷ ppm و پیک‌های مربوط به گروه متوکسی در نواحی ۵/۳-۸/۳ ppm نشان‌دهنده تشکیل موفقیت‌آمیز کوپلیمر (استایرن-متیل متاکریلات) است.

نسبت مولی هر یک از مونومرهای استایرن و متیل متاکریلات در زنجیرهای کوپلیمر با استفاده از نسبت مساحت انتگرالی پیک‌های آروماتیک از نسبت مولی هر یک از مونومرهای استایرن و پیک‌های متوکسی

با ضرب درصد مولی هر یک از مونومرهای استایرن و متیل متاکریلات در میزان تبدیل کلی، می‌توان میزان تبدیل جزئی هر یک از مونومرها را محاسبه نمود. نتایج استخراج شده از آزمون $^1\text{H NMR}$ در جدول ۴ ارائه شده است.

با توجه به نتایج جدول ۴ مشخص می‌شود که با افزایش نانوکلی به سیستم، میزان تبدیل هر یک از مونومرها کاهش می‌یابد.

نتایج استخراج شده از آزمون $^1\text{H NMR}$ نمونه پلیمری خالص و نانوکامپوزیت‌ها



جابه‌جایی شیمیایی

شکل ۳- طیف $^1\text{H NMR}$ نمونه‌های پلیمری خالص و نانوکامپوزیت‌ها

جدول ۴- نتایج استخراج شده از آزمون $^1\text{H NMR}$ نمونه پلیمری خالص و نانوکامپوزیت‌ها

تبدیل جزئی مونومرها		درصد مولی مونومرها		نام نمونه
MMA مونومر	St مونومر	MMA مونومر	St مونومر	
۰/۲۴	۰/۷۳	۰/۲۵	۰/۷۵	PSMM
۰/۲۲	۰/۷۲	۰/۲۳	۰/۷۷	PSMNM ۰/۵
۰/۱۹	۰/۶۸	۰/۲۲	۰/۷۸	PSMNM ۱
۰/۱۶	۰/۵۸	۰/۲۱	۰/۷۹	PSMNM ۲

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 (معادله ۳) امکان‌پذیر است.

$$d = \lambda / (2 \sin \theta) \quad (3)$$

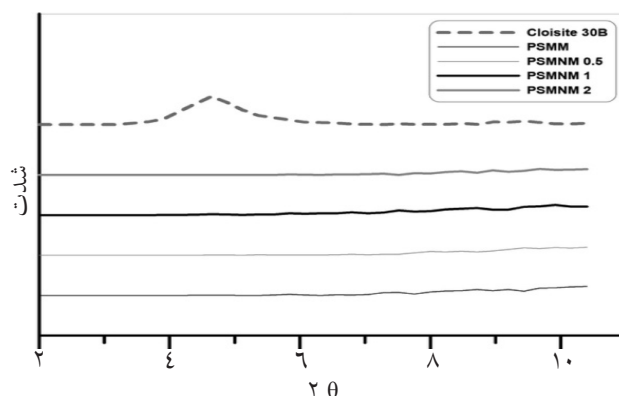
که در این معادله d فاصله بین لایه‌ای، λ طول موج اشعه ایکس و θ زاویه تفرق می‌باشد.

با توجه به شکل ۴ مشاهده می‌شود که هیچ‌کدام از نمونه‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده پیک خاصی را در محدوده ۶-۴ درجه نشان نمی‌دهد که بیان‌گر این حقیقت است که زاویای تفرق d_{001} در نتیجه افزایش فاصله بین صفحات خاک رس به مقادیری کوچک‌تر از ۲ درجه انتقال یافته‌اند. لذا می‌توان نتیجه گرفت که ذرات نانو به صورت کاملاً همگن در ماتریس پلیمر پخش شده‌اند و نانوصفحات رسی به واسطه ورود زنجیرهای کوپلیمری به فضای داخل گالری از یکدیگر فاصله گرفته و محصولات نانوکامپوزیت پراکنشی حاصل شده است. البته واضح است که نمونه کوپلیمری خالص نیز به دلیل عدم حضور صفحات خاک رس هیچ‌گونه پیک تفرقی نشان نمی‌دهد.

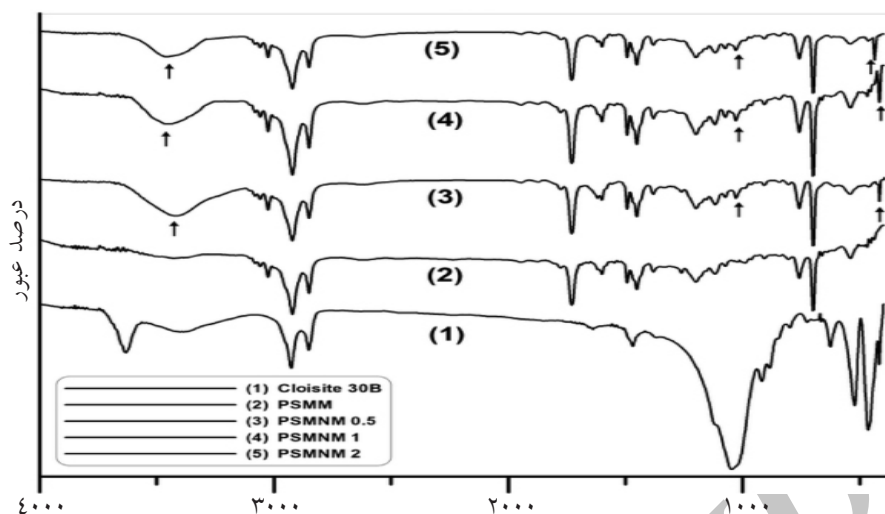
شکل ۵ طیف FTIR مربوط به نمونه خالص پلیمری و نانوکامپوزیت‌های محتوی درصد‌های وزنی مختلف نانوذره را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از طیف‌های FTIR و همچنین اعداد موجی مربوط به پیوندهای قطبی موجود در نمونه‌ها در جدول ۵ ارائه شده است.

همچنین نتایج نشان می‌دهد که به طور کلی میزان شرکت مونومر استایرن در زنجیر کوپلیمر و نیز میزان تبدیل مونومر استایرن بیشتر از مونومر متیل متاکریلات است. با افزایش میزان خاک رس در سیستم، میزان تبدیل جزیی و میزان شرکت‌پذیری مونومر استایرن نسبت به مونومر متیل متاکریلات تا حدی افزایش پیدا کرده است که این امر می‌تواند ناشی از سازگاری بیشتر مونومر استایرن با عامل اصلاح‌کننده سطح نانوکلی باشد. این پدیده منجر به نفوذ بیشتر این مونومر به محل پلیمریزاسیون شده و باعث می‌شود زنجیرهای کوپلیمر دارای درصد بیشتری از این مونومر باشد.

خاک رس مورد استفاده در این بررسی 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 فشرده شده است [۱۱]. نیروی چسبندگی بین صفحات خاک رس نیز از نوع نیروی واندروالسی و نیروی ضعیف دو قطبی می‌باشد. همچنین فاصله موجود بین صفحات خاک رس تحت عنوان "گالری" شناخته می‌شود. 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 نشده و یا در طول هم لغزیده و پراکنده نشده‌اند، تفرق اشعه ایکس مشاهده



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



شکل ۵- طیف FTIR نمونه پلیمری خالص و نانوکامپوزیت‌های مربوطه

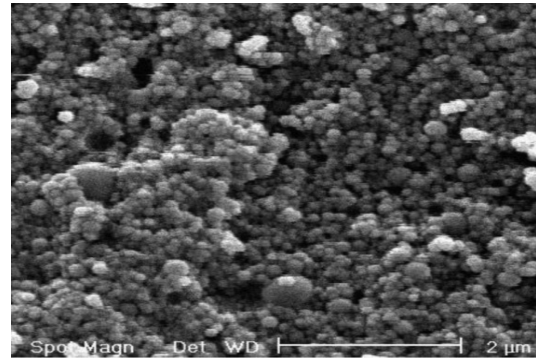
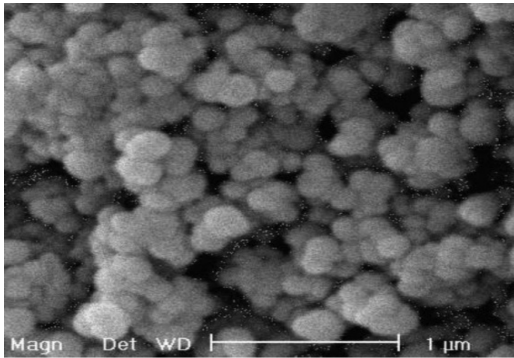
جدول ۵- عدد موجی مربوط به برخی از پیوندها در نمونه‌های پلیمری و نانوکامپوزیتی

نام نمونه					باند شیمیایی
PSMNM ۲	PSMNM ۱	PSMNM ۰/۵	PSMM	Cloisite 30B	
۶۹۹	۶۹۹	۶۹۹	۶۹۹	----	Phenyl Ring
۱۴۵۱-۱۴۹۲-۱۶۰۰	۱۴۵۱-۱۴۹۲-۱۶۰۱	۱۴۵۱-۱۴۹۲-۱۶۰۱	۱۴۵۱-۱۴۹۲-۱۶۰۰	----	C=C
۲۹۰۰-۳۲۰۰	۲۹۰۰-۳۲۰۰	۲۹۰۰-۳۲۰۰	۲۹۰۰-۳۲۰۰	----	Aromatic C-H
۴۳۷	۴۱۶	۴۱۶	----	۴۶۴	Al-O
۱۰۲۹	۱۰۲۹	۱۰۲۹	----	۱۰۴۷	Si-O
۳۴۲۴	۳۴۳۲	۳۴۱۷	----	۳۶۳۲	O-H
۱۷۲۹	۱۷۲۹	۱۷۲۹	۱۷۲۹	----	C=O
۷۵۹	۷۵۸	۷۵۸	۷۵۹	----	C-Br
۱۱۱۸-۱۱۹۹	۱۱۱۷-۱۱۹۹	۱۱۱۷-۱۱۹۸	۱۱۱۷-۱۱۹۹	----	O-C

نمونه‌های نانوکامپوزیتی مؤید همین مسأله می‌باشد. حضور پیک در محدوده عدد موجی 759 cm^{-1} که بیان‌گر حضور باند C-Br است، نشان‌دهنده طبیعت زنده انتهای زنجیر می‌باشد. با استفاده از خاصیت زنده زنجیر (حضور باند C-Br) امکان سنتز کوپلیمر بلوک، پیوندی و شاخه‌ای فراهم می‌گردد.

آزمون SEM یکی از کارآمدترین روش‌های بررسی مورفولوژی سطحی به شمار می‌رود. در شکل ۶ تصویر حاصل از آزمون SEM نمونه نانوکامپوزیتی محتوی ۱٪ خاک رس با دو بزرگ‌نمایی متفاوت ارائه شده است. لازم به ذکر است که نمونه به شکل پودری جامد و خشک شده تحت تست SEM قرار گرفت. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ذرات دارای مورفولوژی سطحی کروی بوده و از پراکندگی تقریباً یکنواختی برخوردارند.

پیک مربوط به عدد موجی $2850 - 3200\text{ cm}^{-1}$ مربوط به نوسان باند C-H غیراشباع حلقه فنیل استایرن می‌باشد. همچنین نوسان خارج از صفحه حلقه فنیل در حدود اعداد موجی 699 و 540 cm^{-1} مشاهده می‌شود. پیک‌های مربوط به نوسان پیوند C-O و C=O نیز به ترتیب در نواحی $1199 - 1117\text{ cm}^{-1}$ و 1729 cm^{-1} مشاهده می‌شود. نوسانات مربوط به پیوند O-H نانوذره خاک رس در حدود عدد موجی 3400 cm^{-1} ملاحظه می‌گردد. نوسانات مربوط به باند Si-O نانوذره خاک رس در حدود عدد موجی 1029 cm^{-1} دیده می‌شود. این پیک تنها در نمونه‌های محتوی نانوذره مشاهده می‌گردد که این امر خود گواهی بر جای‌گیری موفق نانوذرات رسی در ماتریس پلیمری است. همچنین مشاهده پیک مربوط به نوسانات Al-O در عدد موجی نواحی بالاتر از 400 cm^{-1} در



شکل ۶- تصاویر SEM نمونه نانوکامپوزیتی محتوی ۱٪ نانوذره رس

حدی از خصلت زنده بودن پلیمریزاسیون نسبت به فرآیند کوپلیمریزاسیون خالص می‌کاهد. وجود شانه در پیک‌ها و همچنین بالا بودن مقادیر شاخص پراکندگی ناشی از دمای بالای فرآیند کوپلیمریزاسیون بوده است. بر اساس نتایج حاصل از طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ($^1\text{H NMR}$)، درصد مولی و میزان تبدیل جزئی مونومر استایرن در زنجیر کوپلیمر با افزایش نانوکلی افزایش تدریجی نشان داده است. 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 759 cm^{-1} که مؤید حضور باند C-Br است، نشان‌دهنده طبیعت زنده انتهای زنجیر می‌باشد. تصاویر SEM نیز بیان‌گر پلیمریزاسیون مینی‌مولسیون موفق و تهیه لاتکس یکنواختی از ذرات کروی شکل با محدوده اندازه 200 nm می‌باشد.

اندازه ذرات مشاهده شده در محدوده 200 nm قرار دارد. این نتایج که به‌خوبی تأیید‌کننده داده‌های حاصل از آزمون DLS است، می‌تواند شاهدهی برای موفقیت پلیمریزاسیون مینی‌مولسیونی انجام گرفته باشد.

نتیجه‌گیری

لاتکس پایدار نانوکامپوزیت کوپلیمر (استایرن-متیل متاکریلات)/ خاک رس با استفاده از روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم معکوس در سیستم مینی‌مولسیونی تهیه گردید. نتایج آزمون DLS موفقیت فرآیند همگن‌سازی و توزیع تقریباً یکنواخت اندازه قطرات و ذرات را به اثبات رساند. همچنین این نتایج نشان‌دهنده قابل قبول بودن محدوده اندازه قطرات و ذرات تهیه شده می‌باشد. تمامی نمونه‌های سنتزی اعم از کوپلیمر خالص و نانوکامپوزیت‌ها، پیک یکتایی همراه با شانه را در آزمون GPC نشان دادند. همچنین کاهش در میزان تبدیل نهایی مونومر و وزن مولکولی نمونه‌ها با افزایش میزان خاک رس مشاهده گردید. طبق نتایج به‌دست آمده، نانوذره باعث بالا رفتن شاخص پراکندگی و در نتیجه پهن شدن توزیع وزن مولکولی می‌گردد. بنابراین حضور نانوذره تا

مراجع

- [1]. Lan T., & Pinnavaia T.J., "Clay-reinforced epoxy nanocomposites", Chem. Mater., Vol. 6, pp. 2216-2219, 1994.
2. Wang Z., & Pinnavaia T.J., "Hybrid organic-Inorganic nanocomposites: exfoliation of magadiite nanolayers in an elastomeric epoxy polymer", Chem. Mater., Vol. 10, pp. 1820-1826, 1998.
3. Messersmith P., & Giannelis E.P., "Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites", Chem. Mater., Vol. 6, pp. 1719-1725, 1994.

- [4]. 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.
- [5]. 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.
- [6]. 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.
- [7]. 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.
- [8]. 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.
- [9]. 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.
- [10]. Zanetti M., Lomakin S., and Camino G., "Polymer layered silicate nanocomposites", *Macromol. Mater. Eng.*, Vol. 279, pp. 1-9, 2000.
- [11]. Nguyen Q., and Baird D., "Preparation of polymer-clay nanocomposites and their properties", *Adv. Polym. Technol.*, Vol. 25, pp. 270-285, 2006.
- [12]. 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.
- [13]. 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.
- [14]. 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.
- [15]. 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.
- [16]. 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.
- [17]. 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.
- [18]. 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.
- [19]. Braunecker W., and Matyjaszewski K., "Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives", *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 32, pp. 93-146, 2007.
- [20]. 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.

- [21]. 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.
- [22]. 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.
- [23]. 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.
- [24]. Jakubowski W., and Matyjaszewski K., "Activator generated by electron transfer for atom transfer radical polymerization", Macromolecules, Vol. 38, pp. 4139-4146, 2005.
- [25]. 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.
- [26]. Khezri K., Haddadi-Asl V., Roghani-Mamaqani H., and Salami-Kalajahi M., "Encapsulation of organomodified montmorillonite with PMMA via in situ SR&NI ATRP in miniemulsion", J. Polym. Res., Vol. 19, pp. 9868-9878, 2012.
- [27]. Khezri K., Haddadi-Asl V., Roghani-Mamaqani H., and Salami-Kalajahi M., "Nanoclay-encapsulated polystyrene microspheres by reverse atom transfer radical polymerization", Polym. Compos., Vol. 33, pp. 990-998, 2012.
- [28]. Tong Zh., and Deng Y., "Synthesis of polystyrene encapsulated nanosaponite composite latex via miniemulsion polymerization", Polymer, Vol. 48, pp. 4337-4343, 2007.
- [29]. 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.
- [30]. 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.
- [31]. Choi Y. S., Kim Y. K., and Chung I. J., "Poly (methyl methacrylate-co-styrene)/silicate nanocomposites synthesized by multiple emulsion polymerization", Macromol. Res., Vol. 11(6), pp. 418-424, 2003.
- [32]. 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.
- [33]. 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.
- [34]. 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.
- [35]. Khezri K., Haddadi-Asl V., Roghani-Mamaqani H., and Salami-Kalajahi M., "Synthesis and characterization of exfoliated poly(styrene-co-methyl methacrylate) nanocomposite via miniemulsion atom transfer radical polymerization: an activators generated by electron transfer approach", Polym. Compos., Vol. 32, pp. 1979-1987, 2011.