



Preparation of Polystyrene Nanocomposite by In Situ Atom Transfer Radical Polymerization: Study of Polymerization Kinetics in the Presence of Clay

H. Roghani-Mamaqani, M. Najafi, V. Haddadi-Asl*, and M. Salami-Kalajahi

Department of Polymer Engineering, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413,
Tehran, Iran

Received 30 May 2009, accepted 26 August 2009

ABSTRACT

Styrene nanocomposites were synthesized by in-situ atom transfer radical polymerization at 110°C. The variations of monomer conversion and the linearity of semilogarithmic kinetic plot, some signs of living polymerization and constant radical concentration in the reaction medium, were revealed by gas chromatography technique (GC). According to the gel permeation chromatography (GPC) results, the number average molecular weight increased linearly against the monomer conversion indicating the living nature of the polymerization. Weight average molecular weight and polydispersity of nanocomposites were also derived from GPC data. In addition, the PDI value was wider for polymers extracted from nanocomposite samples, and still widened as the clay content increased. Moreover, all the samples experienced a fall in PDI value from nearly 2 to almost 1.1 as the reaction progressed. FTIR results are indications of some interactions between clay surface and monomer, which may be attributed to higher rate in polymerization kinetics. XRD displayed no peak in in-situ synthesized nanocomposites indicating an exfoliated structure in the prepared nanocomposites; conversely, a solution blending technique resulted in an intercalated structure. AFM phase images well displayed the dispersion of nanoclay in the polymeric matrix. The delamination of clay platelets in the polymer matrix of in-situ prepared nanocomposite is demonstrated by TEM images; on the other hand, TEM results revealed the intercalated structure of nanocomposites prepared by solution blending technique.

Key Words:

nanocomposite,
polystyrene,
ATRP,
nanoclay,
kinetics

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: haddadi@aut.ac.ir



تهیه نانوکامپوزیت پلی استیرن به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم درجا: بررسی سینتیک واکنش در مجاورت خاک رس

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

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

دریافت: ۸۸۳/۹، پذیرش: ۸۸۶/۴

چکیده

پلیمرشدن درجا برای تهیه نانوکامپوزیت پلی استیرن با روش ATRP در دمای 110°C به کار گرفته شده است. به کمک روش رنگ‌نگاری گازی (GC) تغییرات درجه تبدیل بررسی و نمودار سینتیکی نیز رسم شده است. نمودار سینتیکی خطی حاصل، بیان‌گر ماهیت زنده پلیمرشدن و مقدار غلظت ثابت رادیکال آزاد است. همچنین، نمودار تغییرات متوسط عددی و وزنی و شاخص پراکندگی با استفاده از روش رنگ‌نگاری ژل تراوایی بررسی شده است. نمودار خطی وزن مولکولی عددی نسبت به درجه تبدیل نیز نمایان‌گر ماهیت زنده پلیمرشدن است. توزیع وزن مولکولی در نمونه نانوکامپوزیتی پهن بوده و با افزایش مقدار نانوذرات پهن‌تر شده است. در همه نمونه‌ها شاخص پراکندگی نیز با پیش‌رفت واکنش باریک‌تر شده به نحوی که از مقادیر بزرگ‌تر از ۲ شروع و در انتهای واکنش به حدود ۱/۸ رسیده است. نتایج FTIR برهم‌کنش بین نانوذرات و مونومر را نشان می‌دهد. چنین برهم‌کنشی باعث افزایش سرعت واکنش و شاخص پراکندگی نمونه‌ها با افزایش مقدار نانوذرات شده است. نتایج پراش پرتو X نمایان‌گر ساختار ورقه‌ای حاصل از روش پلیمرشدن درجاست، در حالی که روش اختلاط مذاب منجر به ساختار بین‌لایه‌ای شده است. تصاویر AFM پراکنش مناسب لایه‌های خاک رس در زمینه پلیمری را نشان می‌دهند. تصاویر TEM پراکنش مناسب صفحات نانو در نانوکامپوزیت حاصل از روش درجا و نیز ساختار بین‌لایه‌ای در نانوکامپوزیت حاصل از روش اختلاط در محلول را نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی

نانو کامپوزیت،

پلی استیرن،

پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم،

نانو خاک رس،

سینتیک

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

haddadi@aut.ac.ir

مقدمه

در سال های اخیر نانوکامپوزیت های پلیمر - خاک رس به علت وجود خاک رس غیر آلی با خواص گرمایی و مکانیکی زیاد به همراه پلیمر آلی با خواص کشسانی زیاد در یک ماده، توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده اند. این مواد به علت خواص نو و بسیار زیاد، کاربردهای زیادی در پوشش سطوح با خواص بالا، کاتالیزورها، سامانه های رهایش دارو و سایر موارد یافته اند. با افزایش خاک رس به زمینه پلیمر و تغییر مقدار ترکیب درصد اجزا، بهبود قابل توجهی در بسیاری از خواص پلیمر زمینه مانند خواص مکانیکی، مقاومت گرمایی، مقاومت در برابر اشتعال، خواص مغناطیسی، خواص الکتریکی، عبورپذیری، افزایش مدول و بهبود خواصی نظیر پایداری ابعادی و سختی سطح مشاهده شده است [۱].

تا کنون برای تهیه نانوکامپوزیت های پلیمر - خاک رس سه روش اختلاط مذاب [۲]، اختلاط در محلول [۳] با استفاده از حلال های قطبی و پلیمرشدن درجا [۴،۵] به کار گرفته شده است. در روش اختلاط مذاب، پلیمر در دمای بالای انتقال شیشه ای به فضای بین صفحات خاک رس وارد شده و در اثر نیروهای برشی باعث پراکنش صفحات در زمینه پلیمر می شود. روش در محلول شامل اختلاط خاک رس و محلول پلیمر است. در این روش ساختار نانوکامپوزیت حاصل بستگی به ماهیت حلال، غلظت محلول، برهم کنش بین پلیمر و سطح خاک رس و هم چنین مقدار کاهش انرژی دارد. در روش پلیمرشدن درجا، مونومر در مجاورت خاک رس پلیمر می شود. بنابراین، به دلیل نسبت کم وزن مولکولی مونومر به پلیمر، نفوذ مونومر در فاصله بین صفحات خاک رس آسان تر و در نتیجه به طور عمده ساختار ورقه ای حاصل می شود. افزون بر این، روش مزبور به دلیل روش های بسیار متنوع پلیمرشدن، کنترل بهینه ساختار مولکولی پلیمر و ساختار نانوکامپوزیت حاصل می شود. پلیمرشدن درجا به روش های تعلیقی [۶]، در محلول [۶]، توده [۶،۷]، امولسیون یا ریزامولسیون [۸،۹] انجام شده است.

با گسترش روش های پلیمرشدن و به وجود آمدن روش های پلیمرشدن زنده، امکان تهیه پلیمرهای با ساختار مولکولی مشخص و هم چنین وزن مولکولی از پیش معین شده فراهم شده است [۱۰]. از میان روش های پلیمرشدن رادیکالی زنده، روش ATRP به علت حساسیت کمتر به ناخالصی ها و نیز به دلیل آسان بودن شرایط پلیمرشدن مانند دما و فشار، بیش از سایر روش های پلیمرشدن رادیکالی زنده مورد توجه قرار گرفته است. با استفاده از روش ATRP پلیمرهای با عاملیت های مختلف (عاملیت انتهای زنجیر یا عاملیت در طول زنجیر)، پلیمرهای با ترکیب درصدهای متفاوت (هموپلیمرها، کوپلیمرهای تصادفی، قطعه ای، گرادپانی و پیوندی) و پلیمرهای با توپولوژی متفاوت (خطی،

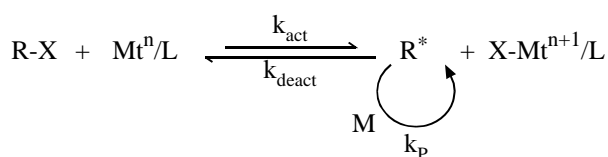
ستاره ای، شاخه ای و شانه ای) یا ترکیبی از این ساختارها قابل سنتز هستند [۱۱].

در روش ATRP کنترل پلیمرشدن از راه تعادل دینامیکی بین غلظت های زیاد مراکز غیرفعال و غلظت های کم مراکز فعال با انتقال اتم یا گروه حاصل می شود (طرح ۱). در این روش فلز انتقالی Mt^n ، که قابلیت به اشتراک گذاشتن الکترون با رادیکال هالید ناشی از شکستن آغازگر را دارد، به همراه لیگاند کمپلکس کننده L به عنوان کاتالیزور ATRP شناخته می شود. کمپلکس فلز انتقالی Mt^n/L مسئول شکست همگن پیوند آلکیل هالید R-X است که کمپلکس هالید فلزی مشابه با درجه اکسایش بیشتر $(Mt^{n+1}X/L)$ و رادیکال آلی R^* (با ثابت سرعت k_{act}) را تشکیل می دهد. R^* می تواند با مونومر وینیلی رشد کند (k_p) یا مانند پلیمرشدن رادیکال آزاد معمولی از راه تسهیم نامتناسب یا جفت شدن خاتمه یابد (k_t) و یا به طور عکس در موازنه با $Mt^{n+1}X/L$ برای تشکیل زنجیر پلیمری غیرفعال با سر هالیدی غیرفعال شود (k_{deact}) [۱۲،۱۳].

مطابق با مراجع تهیه درجای نانوکامپوزیت پلی استیرن با روش پلیمرشدن آنیونی زنده و با استفاده از واکنش تعویض کاتیونی خاک رس اصلاح نشده با نمک آمونیوم توسط Zhou و همکاران [۱۴] و با روش نشانندن آغازگر پلیمرشدن رادیکالی روی صفحات خاک رس اصلاح نشده توسط Xiaowu و همکاران [۱۵] گزارش شده است.

Zhao و همکاران با روش ATRP نانوکامپوزیت پلی استیرن، پلی متیل متاکریلات و پلی نرمال بوتیل آکریلات را با استفاده از خاک رس اصلاح نشده تهیه کرده اند [۱۶]. در این پژوهش، روش تهیه و خواص نانوکامپوزیت حاصل به طور مفصل بررسی شده است. اثر نانوذرات خاک رس بر سینتیک واکنش پلیمرشدن بررسی نشده است.

Haimanti و همکاران اثر افزایش نانوذرات خاک رس و نیز افزایش زمان تورم نانوذرات با مونومر اتیل آکریلات را بر وزن مولکولی زنجیرهای پلیمری نانوکامپوزیت حاصل از روش ATRP بحث کرده اند [۱۷]. آنها با استفاده از برهم کنش گروه کربوکسیل موجود در بوتیل آکریلات و بار منفی موجود روی صفحات خاک رس به تبیین علل افزایش وزن مولکولی با افزایش مقدار نانوذرات و زمان تورم پرداخته اند. Behling و همکاران اثر مقدار پیوند (چگالی پیوند) آغازگر ATRP را



طرح ۱ - پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم.

تبدیل فوریه Bomem و میکروسکوپ کاونده پویسی DME مدل DSC26 به کار گرفته شده است.

روش‌ها

تهیه پلی استیرن به روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم

برای تهیه پلی استیرن ابتدا ۰/۲۸۶۹ g برمید مس (۰/۰۰۲ mol) به عنوان کاتالیزور فلز انتقالی به راکتور شیشه‌ای دوجداره افزوده شد. سپس، ورودی‌های مواد راکتور به وسیله درپوش‌های لاستیکی بسته شد. این مرحله باید با دقت کافی همراه باشد، چون حین انجام واکنش نباید امکان ورود اکسیژن به محیط واکنش وجود داشته باشد. سپس، محیط واکنش سه مرتبه عاری از اکسیژن شد و با گاز خنثی نیتروژن پر شد. در جو نیتروژن، ۲۳/۰۴ mL مونومر استیرن (۰/۰۲ mol) به همراه ۰/۵ mL آنیسول (استاندارد داخلی GC) به محیط واکنش اضافه شد. سپس، ۰/۴۱۷ mL از PMDETA (۰/۰۰۲ mol) که نقش لیگاند را دارد، به وسیله سرنگ به محیط واکنش اضافه شد. مخلوط حاصل پس از هم زدن به مدت ۱۵ min به علت تشکیل کمپلکس فلز انتقالی با لیگاند (CuBr/PMDETA) به محلولی همگن با رنگ سبز روشن تبدیل شد. سپس، ۰/۲۹۳۴ mL آغازگر اتیل آلفابروماید بوتیرات (۰/۰۰۲ mol) به مخلوط واکنش اضافه شد. به علت تشکیل کمپلکس فلز انتقالی با درجه اکسایش بیشتر با لیگاند موجود در محیط واکنش (CuBr/PMDETA) محلول همگن با رنگ سبز روشن به مخلوط همگن با رنگ سبز تیره تغییر یافت. با رساندن دمای محیط واکنش به ۱۱۰°C واکنش شروع شد. با افزایش دما و افزایش غلظت کمپلکس فلز انتقالی با درجه اکسایش بیشتر محیط واکنش کاملاً ناهمگن شد.

تهیه نانوکامپوزیت پلی استیرن به روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم

برای تهیه نانوکامپوزیت پلی استیرن ابتدا مقدار دلخواه خاک رس (۲ و ۴ درصد وزنی نسبت به مونومر) که با مونومر استیرن (۲۳/۰۴ mL، ۰/۰۲ mol) به مدت زمان مناسب متورم شده بود، به راکتور دوجداره شیشه‌ای افزوده شد. سپس، ۰/۲۸۶۹ g CuBr (۰/۰۰۲ mol) به مخلوط راکتور اضافه شد. بقیه مراحل آزمایش مطابق با فرایند معمولی تهیه پلی استیرن به روش ATRP است که در بخش قبل آمده است.

تهیه نانوکامپوزیت پلی استیرن به روش اختلاط در محلول

مقدار ۵ g از پلی استیرن تهیه شده به روش ATRP در ۷۵ mL حلال زایلن حل شد. مقدار ۰/۱ g خاک رس اصلاح شده مربوط نیز به مدت ۲ h در ۵۰ mL از همان نوع حلال هم زده شد. سپس، اختلاط محلول پلی استیرن به همراه خاک رس اصلاح شده و پراکنده شده در حلال،

بر سینتیک پلیمر شدن از روی سطوح صفحات خاک رس بررسی کرده اند. آنها به علت مجاورت آسان گروه‌های آغازگر با کاتالیزور فلز انتقالی و افزایش احتمال قرار گرفتن زنجیرهای پلیمری در حالت فعال را علت افزایش سرعت پلیمر شدن بیان کرده اند [۱۸].

در این کار، تهیه درجای نانوکامپوزیت پلی استیرن با خاک رس اصلاح شده (Cloisite 30B) به روش ATRP و مشخصات نانوکامپوزیت حاصل و هم چنین سینتیک واکنش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم در مجاورت نانوذرات و در کل اثر نانوذرات بر خواص سینتیکی واکنش بررسی می شود (طرح ۲).

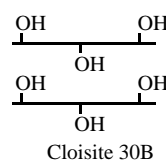
تجربی

مواد

استیرن (محصول Aldrich، خلوص ۹۹ درصد) از ستون پر شده با آلومینای خنثی عبور داده شده و پس از خشک کردن با کلسیم هیدرید زیر فشار کاهش یافته تقطیر شد (۶۵°C در ۳۵ mmHg). برمید مس (I) (محصول Aldrich، خلوص ۹۸ درصد) برای حذف هر نوع اکسیدکننده محلول با استیک اسید شست و شو داده شد و پس از عبور از کاغذ صافی و شست و شو با اتانول و خشک سازی استفاده شده است. خاک رس (Cloisite 30B) برای تبخیر رطوبت موجود، به مدت ۲۴ h در گرم خانه خلاء در دمای ۶۵°C قرار گرفت. اتیل آلفابروماید بوتیرات (EBiB)، محصول Aldrich، خلوص ۹۷ درصد) و پنتامیل دی اتیلن تری آمین (PMDETA، محصول Aldrich، خلوص ۹۹ درصد) پس از خالص سازی با روش تقطیر مورد استفاده قرار گرفتند. آنیسول (محصول Aldrich، خلوص ۹۹ درصد) و زایلن (p-Xylene، محصول Aldrich، خلوص ۹۹ درصد) نیز بدون عملیات جانبی خاصی استفاده شده است.

دستگاه‌ها

رنگ نگار گازی Agilent-6890N، رنگ نگار ژل تراوای Waters مدل Agilent1100، پراش سنج Siemens مدل D500، طیف سنج زیر قرمز



نانوکامپوزیت پلی استیرن ورقه‌ای شده

طرح ۲ - تهیه نانوکامپوزیت پلی استیرن به روش ATRP.

مس به وسیله ستون آلومینا، محلول باقی مانده در فرامرکزگریز با سرعت زیاد قرار گرفت. سپس، با صاف کردن محلول حاصل به وسیله کاغذ صافی با قطر منافذ حدود $0.2 \mu\text{m}$ ، صفحات نانو خاک رس از زمینه پلیمر جدا شد. جدایش صفحات نانو برای جلوگیری از آسیب احتمالی ستون های رنگ نگار و نیز جلوگیری از خطای اعمال شده در نتایج ضروری است.

نمودارهای پراش پرتو X در زاویه 2θ در محدوده $2-10^\circ$ درجه و با استفاده از پرتو با طول موج 0.154056 nm در دمای محیط به دست آمدند. سرعت تصویربرداری معادل با $0.02^\circ/\text{s}$ و ولتاژ و جریان به ترتیب برابر با 35 kV و 20 mA تنظیم شد.

طیف FTIR با استفاده از طیف سنج FTIR در محدوده طول موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ به دست آمد. به طور متوسط برای هر نمونه ۸ مرتبه تصویربرداری انجام شد. برای انجام این آزمایش، نمونه ها با پخش شدن پودر نانو کامپوزیت یا پلیمر در قرص KBr و سپس زیر فشار 0.1 torr تهیه شدند.

نتایج AFM با استفاده از دستگاه میکروسکوپ کاونده پویشی در حالت Tapping و با استفاده از سرقلم مستطیلی سیلیکونی با پوشش آلومینیم و با ثابت فنر 50 N/m و بسامد رزونانس 190 kHz حاصل شد. تصاویر به دست آمده در جو هوا و دمای محیط ثبت شده اند.

نتایج و بحث

در شکل ۱ نمودار سینتیکی و درصد تبدیل نمونه های نانو کامپوزیتی و پلیمری نشان داده شده است. مطابق با نتایج وجود نانو ذرات خاک رس باعث افزایش سرعت پلیمرشدن می شود. در حقیقت نانو ذرات نقش کاتالیزور را در واکنش پلیمرشدن دارد. چنین امری می تواند به علت برهم کنش بار الکترونی روی گروه های هیدروکسیل خاک رس مصرفی و حلقه فنیل استیرن باشد. چنین اثر فزاینده بر سرعت پلیمرشدن استیرن [۱۹] و مونومرهای دیگری نظیر اتیل آکریلات [۱۷، ۲۰] نیز گزارش شده است. درباره بوتیل آکریلات علت چنین اثر فزاینده سرعت، برهم کنش گروه کربوکسیل موجود در بوتیل آکریلات و بار منفی موجود روی صفحات خاک رس است. در مواردی که پلیمرشدن با آغازگر از روی سطح شروع شود، نانو ذرات خاک رس باعث کاهش سرعت پلیمرشدن می شود که سبب آن عملاً غیرفعال شدن آغازگر چسبیده به صفحات خاک رس در اثر تجمع صفحات خاک رس است. در نتیجه، با کاهش کسری از آغازگر که امکان شروع زنجیر فعال و رشدکننده را داراست، سرعت پلیمرشدن کاهش می یابد [۲۱]. این در حالی است که اگر

برای دست یابی به مخلوطی همگن به مدت 3 h دیگر ادامه یافت. محصول به دست آمده به منظور حذف کامل حلال، به مدت 24 h در گرم خانه خلاء در دمای 65°C قرار گرفت.

نام گذاری نمونه های پلیمری و نانو کامپوزیتی بر اساس نحوه تهیه، مقدار پراکنش نانو ذرات در مونومر و درصد نانو ذرات در جدول ۱ آورده شده است.

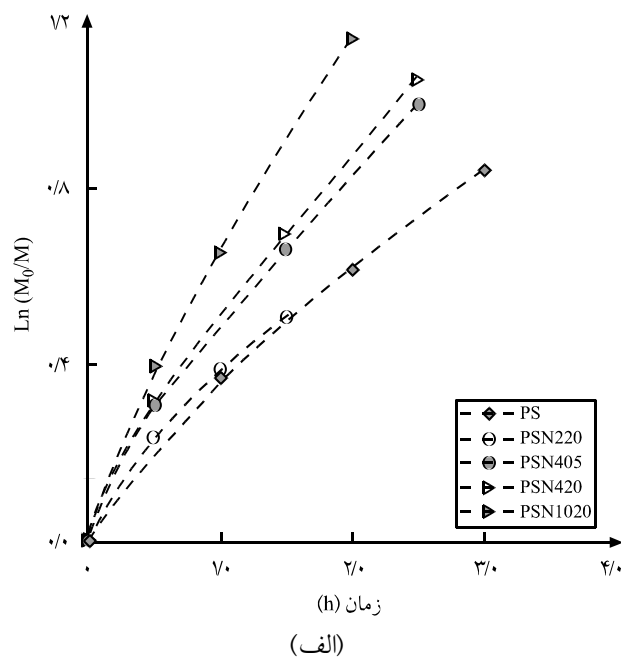
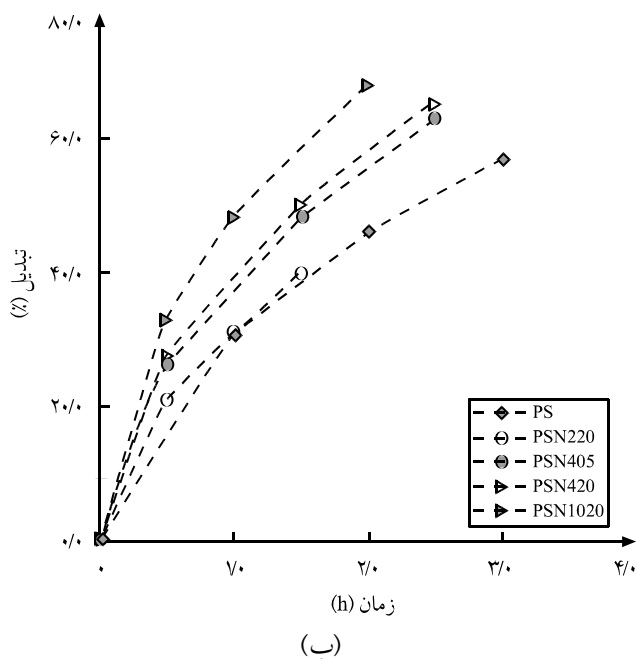
تعیین مشخصات

برای تعیین مقدار درجه تبدیل و رسم نمودار سینتیکی از روش رنگ نگاری گازی استفاده شده است. بدین ترتیب، نمونه هایی در زمان های متفاوت از محتویات راکتور گرفته شد و با روش رنگ نگاری گازی، مقدار استیرن واکنش نداده (مونومر موجود در محیط) اندازه گیری شده است. مقدار درجه تبدیل از تقسیم غلظت مونومر تبدیل شده به پلیمر بر غلظت اولیه مونومر به دست آمده است.

برای تعیین متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی و توزیع آن از روش رنگ نگاری ژل تراوایی با ردیاب بر اساس شاخص شکست استفاده شده است. ستون های استفاده شده به شکل متوالی به هم وصل شدند (10000 \AA ، 10000 \AA ، 5000 \AA و $10 \mu\text{m}$ PLGel). ماده مرجع پلی استیرن استاندارد و حلال مورد نظر تتراهیدروفوران با سرعت حجمی 1 mL/min در دمای 30°C بود. از آن جا که نمونه های خروجی از راکتور مقدار زیادی کمپلکس فلز انتقالی مس دارند، برای جلوگیری از آسیب دیدن ستون های دستگاه GPC و جلوگیری از خطای احتمالی، نیاز به خارج سازی یون مس از نمونه هاست. بنابراین، نمونه ها در حلال زایلن حل شده و از ستون سیلیکا و سپس آلومینای خنثی عبور داده شدند. بدین ترتیب، یون مس در ستون جذب شده و محلول پلی استیرن در زایلن از ستون خارج شد. در نمونه های نانو کامپوزیت، نمونه های تهیه شده در حلال زایلن حل و پس از جدایی ذرات کاتالیزور فلز انتقالی

جدول ۱ - نام گذاری نمونه ها.

نمونه	روش تهیه	مقدار خاک رس (%)	مدت زمان اختلاط مونومر با خاک رس (h)
PS	ATRP	۰	—
PSN220	ATRP درجا	۲	۲۰
PSN420	ATRP درجا	۴	۲۰
PSN405	ATRP درجا	۴	۵
PSN1020	ATRP درجا	۱۰	۲۰
PSN2SI	اختلاط در محلول	۲	—



شکل ۱- تغییرات: (الف) نمودار سینتیکی نیمه لگاریتمی و (ب) درجه تبدیل با زمان.

ظاهری است و به علت ثابت بودن تعدادی از متغیرهای معادله و نیز بر اساس واکنش تعادل پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم تعریف می شود. ثابت های سرعت ظاهری برای نمونه های تهیه شده در این کار در جدول ۲ آورده شده است. این ثابت سرعت محاسبه شده از روی شیب نمودار نیمه لگاریتمی تغییر غلظت مونومر می تواند بیان گر سرعت پلیمر شدن باشد. با توجه به این که مقدار غلظت رادیکال ها در پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم ثابت و در حدود 10^{-8} mol/L است، بنابراین k_{app} مستقیم از روی شیب نمودار به دست می آید. مطابق داده های جدول ۲ افزایش مقدار نانوذرات و افزایش زمان هم زدن باعث افزایش k_{app} می شود. شایان ذکر است، درباره نمونه های دارای نانوذرات بیش از ۴ درصد وزنی مونومر به علت عدم امکان انجام

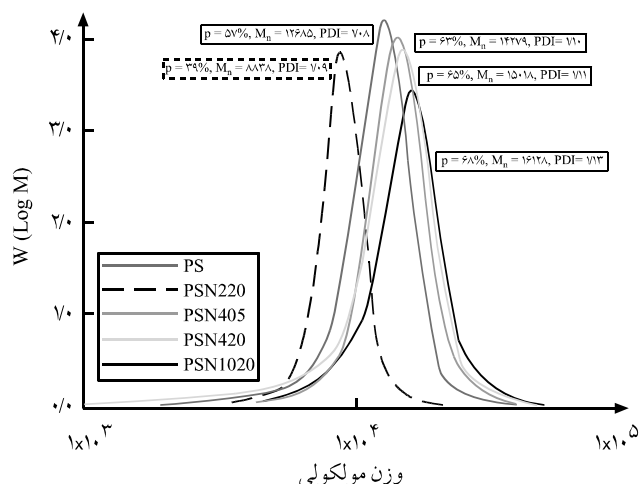
اصلاح کننده خاک رس که حامل آغازگر است، با همراه داشتن یک زنجیر هیدروکربنی چند ده کربنی مانع از تجمع صفحات خاک رس شود، باعث افزایش سرعت پلیمر شدن و وزن مولکولی می شود. علت این امر مجاورت آسان گروه های آغازگر با کاتالیزور فلز انتقالی و افزایش احتمال قرار گرفتن زنجیرهای پلیمر در حالت فعال است [۱۸]. ملاحظه می شود، با افزایش مقدار نانوذرات روند افزایش مقدار درصد تبدیل و هم چنین افزایش شیب نمودار سینتیکی به وضوح دیده می شود. خطی بودن نمودار نیمه لگاریتمی سینتیکی از ویژگی های سامانه پلیمر شدن رادیکالی زنده است. همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود، نمودارهای سینتیکی که مقدار مصرف مونومر بر حسب زمان را به شکل نیمه لگاریتمی نشان می دهند ($\ln(M_0/M)$ بر حسب زمان)، خطی هستند. شیب این نمودارها از روی معادله (۱) به دست می آیند:

جدول ۲- نتایج سینتیکی حاصل از GC.

درصد افزایش نسبت به نمونه PS	درصد افزایش نسبت به نمونه قبل	$k_{app} \times 10^{-5} (s^{-1})$	نمونه
—	—	۷/۸۲	PS
۲۱	۲۱	۹/۴۵	PSN220
۳۷	۱۶	۱۷/۰۴	PSN420
۴۲/۷	۵/۷	۱۷/۶۷	PSN405
۷۸/۷	۳/۶	۱۵/۸۶	PSN1020

$$\ln(M_0/M) = \frac{k_p K_{ATRP} [P_n - X][Cu^I]}{[Cu^{II}]} t = k_{app} [P_n^*] t \quad (1)$$

در این معادله M_0 و M به ترتیب غلظت اولیه و غلظت در لحظه t مونومر است. $[Cu^I]$ ، $[Cu^{II}]$ ، $[P_n - X]$ و $[P_n^*]$ به ترتیب غلظت فلز انتقالی در کمترین حالت اکسایش، غلظت فلز انتقالی در بیشترین حالت اکسایشی و غلظت گونه غیرفعال کننده و فعال کننده است. k_p ثابت سرعت رشد و K_{ATRP} ثابت تعادل واکنش ATRP است. k_{app} ثابت سرعت



شکل ۲ - نمودار توزیع وزن مولکولی نمونه پلی استیرن و سایر نمونه های نانوکامپوزیتی.

شدن توزیع وزن مولکولی می شوند. پس وجود نانوذرات تا حد بسیار کمی از خصلت زنده پلیمرشدن نسبت به پلیمرشدن خالص استیرن می کاهش بازده آغازگر با افزایش مقدار نانوذرات نیز مؤید این مطلب است. با افزایش زمان تورم نانوذرات در مجاورت مونومر وزن مولکولی و درصد تبدیل زیاد می شود. سازگاری نانوذرات و مونومر باعث تورم بیشتر نانوذرات با افزایش زمان هم زدن مونومر و نانوذرات می شود. با رسوخ مونومر بین صفحات نانو اثر کاتالیزوری نانوذرات بیشتر ملاحظه می شود. بنابراین، مقدار درصد تبدیل افزایش می یابد. از طرفی باعث کاهش بازده آغازگر می شود که علت آن نیز پراکنش بیشتر ناخالصی در محیط مونومر و برهم خوردن بیشتر حالت زنده پلیمرشدن است. چنین اثر افزایشی سرعت پلیمرشدن و وزن مولکولی با افزایش زمان تورم خاک رس در مونومر برای پلیمرشدن اتیل آکریلات در مجاورت نانوذرات خاک رس نیز مشاهده شده است [۱۷]. در این باره گروه کربوکسیل موجود در ساختار مونومر اتیل آکریلات به دلیل

محاسبات سینتیکی در اثر زیاد بودن گرانیوی محیط واکنش، از همان دقایق نخستین واکنش از مقداری حلال بی اثر آنیسول برای رقیق سازی محیط واکنش استفاده شده است.

بر اساس داده های حاصل از آزمایش رنگ نگاری ژل تراوایی، امکان محاسبه وزن های مولکولی متوسط عددی و وزنی و نیز شاخص پراکندگی نمونه های پلیمری و نمونه های نانوکامپوزیتی پس از جدایش صفحات نانو از زمینه پلیمر فراهم می شود. در محاسبه وزن مولکولی به روش نظری نیاز به داشتن درجه تبدیل است. بنابراین، وزن مولکولی عددی نظری به کمک داده های آزمون رنگ نگاری گازی به دست می آید. وزن مولکولی نظری از معادله (۲) به دست می آید:

$$M_n^{Theo} = \frac{[M]_0}{[I]_0} \times p \times M_0 \quad (2)$$

در این معادله $[M]_0$ و $[I]_0$ به ترتیب غلظت اولیه مونومر و آغازگر است. p درجه تبدیل و M_0 وزن مولکولی واحد تکراری پلیمر مورد نظر (برای استیرن این مقدار برابر $104/15 \text{ g/mol}$ است) است. جدول ۳ وزن های مولکولی و شاخص پراکندگی نمونه های پلیمری و نانوکامپوزیتی را نشان می دهد. ارتباط مناسب بین وزن مولکولی متوسط عددی تجربی و نظری و به دنبال آن بازده زیاد آغازگر نشان گر کنترل مناسب بر پلیمرشدن و برقراری شرایط مناسب برای زنده بودن پلیمرشدن است. نتایج حاصل از آزمون GPC در شکل ۲ آورده شده است. مطابق نتایج، وزن مولکولی نمونه های پلیمری استخراج شده از نمونه های نانوکامپوزیتی وزن مولکولی بیشتری از نمونه پلیمری خالص دارند و با افزایش مقدار نانوذرات، وزن مولکولی محصول افزایش یافته است. پس با افزایش نانوذرات نه تنها پلیمرشدن کند یا بازداشته نمی شود، بلکه نانوذرات اثر کاتالیزوری دارند و وزن مولکولی زیاد می شود.

از طرفی به علت این که نانوذرات به عنوان ناخالصی در محیط پلیمرشدن هستند، باعث افزایش شاخص پراکندگی و در نتیجه پهن

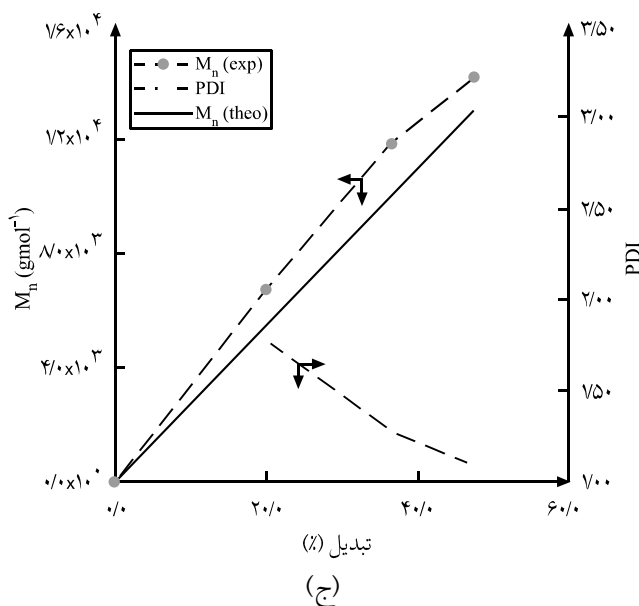
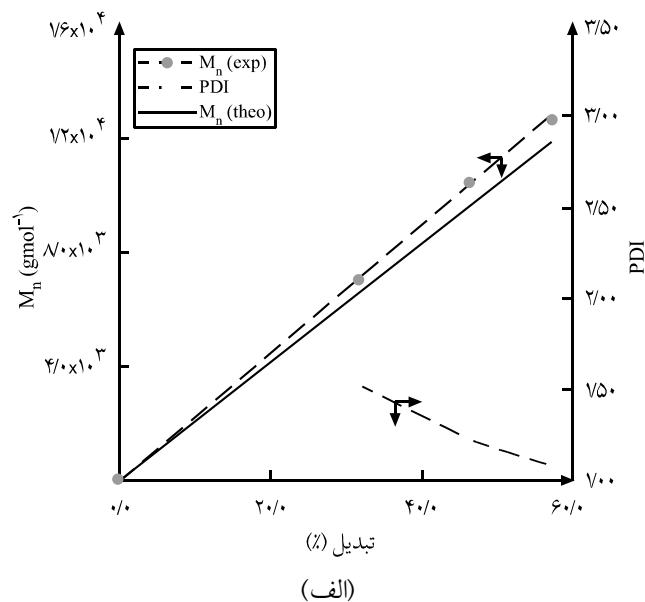
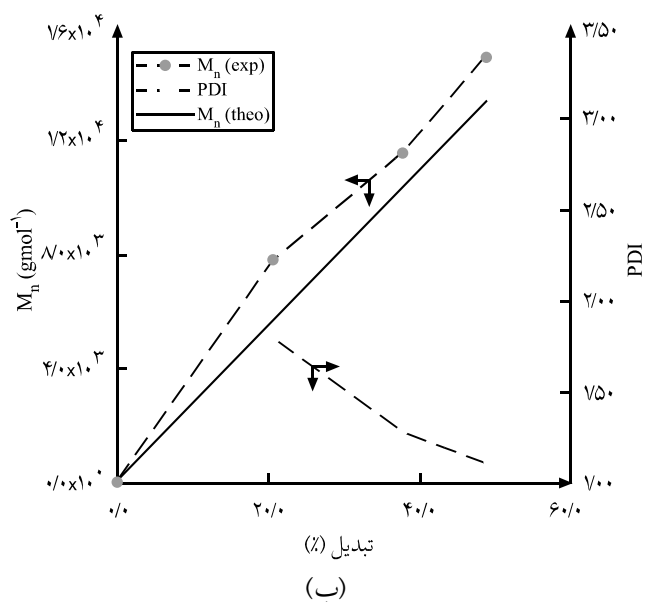
جدول ۳ - نتایج حاصل از GPC.

نمونه	زمان واکنش (min)	درصد تبدیل	وزن مولکولی متوسط عددی (g/mol)		بازده آغازگر	وزن مولکولی متوسط وزنی (g/mol)	شاخص پراکندگی
			نظری	تجربی			
PS	۲۱۰	۵۷	۱۱۹۲۳	۱۲۶۸۵	۰/۹۴	۱۳۷۰۴	۷۰۸
PSN220	۹۰	۳۹	۸۲۱۹	۸۸۳۸	۰/۹۳	۹۷۲۰۶	۷۰۹۹
PSN420	۱۵۰	۶۵	۱۳۶۶۶	۱۵۰۱۸	۰/۹۱	۱۶۷۶۲	۷۱۱
PSN405	۱۵۰	۶۳	۱۳۱۳۶	۱۴۲۷۹	۰/۹۲	۱۵۷۰۳	۷۱۰
PSN1020	۱۲۰	۶۸	۱۴۳۵۴	۱۶۱۲۸	۰/۸۹	۱۸۲۲۳	۷۱۳

پراکندگی به دست آمده است [۱۶،۱۷].

شکل ۳ نمودار وزن مولکولی عددی و شاخص پراکندگی نمونه های PS، PSN420 و PSN405 را بر حسب درصد تبدیل نشان می دهد. خطی بودن نمودار وزن مولکولی متوسط عددی بر حسب درصد تبدیل از ویژگی های پلیمر شدن زنده است. ملاحظه می شود که نمودار وزن مولکولی بر حسب زمان تا حد زیادی خطی است و این نشان دهنده کنترل بهینه پلیمر شدن است. شاخص پراکندگی با توجه به معادله (۳) نسبت عکس با درجه تبدیل

برهم کنش با بار منفی موجود روی صفحات خاک رس باعث چنین رفتاری می شود. روند افزایشی شاخص پراکندگی در نتیجه روند کاهش بازده آغازگر است. هم چنین، با وجود ناخالصی نانوذرات بازهم شرایط سنتز پلیمر با ساختار مولکولی و وزن مولکولی معین در اثر ایجاد شرایط پلیمر شدن زنده تا حدود بسیار زیادی فراهم است. کم بودن قابل ملاحظه شاخص پراکندگی در این پژوهش دلیلی بر کنترل بهینه بر سامانه پلیمر شدن است، در حالی که در موارد پژوهشی مشابه که اثر سینتیکی نانوذرات بررسی شده است، مقادیر بیشتری از شاخص



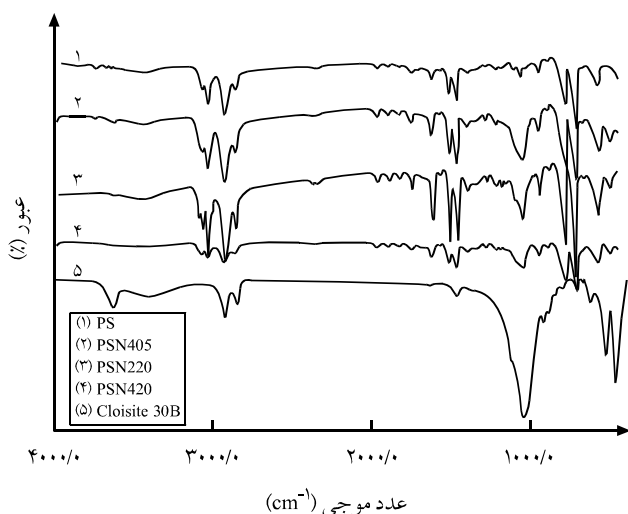
شکل ۳ - نمودار وزن مولکولی عددی و شاخص پراکندگی نمونه های مختلف بر حسب درصد تبدیل: (الف) PS، (ب) PSN420 و (ج) PSN405.

که در این معادله d فاصله بین لایه ای، λ طول موج پرتو X به کار گرفته شده و θ زاویه پراش است.

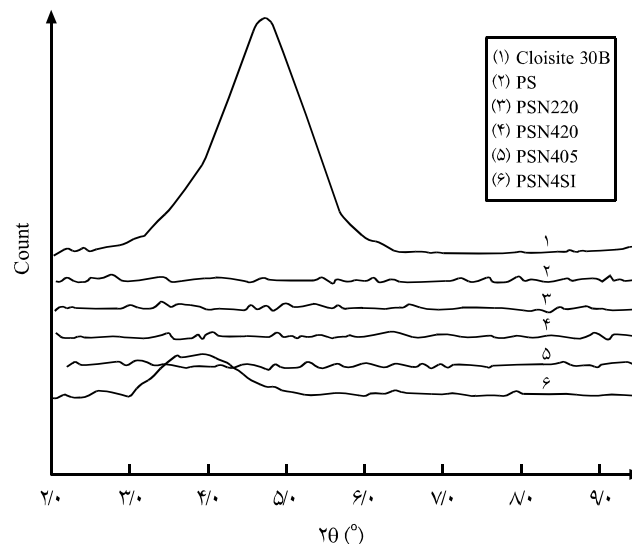
با توجه به شکل ۴ مشاهده می شود، هیچ کدام از نمونه های نانوکامپوزیتی تهیه شده به روش درجا قله پراش خاصی نشان نداده اند که نشان گر این حقیقت است که زاویه پراش d_{001} در نتیجه افزایش فاصله بین صفحات خاک رس به مقادیری کوچک تر ($2 < \theta < 20$) انتقال یافته است. بنابراین، نانوذرات به شکل همگن در محیط پلیمر پراکنده شده اند و محصول نانوکامپوزیت ورقه ای حاصل شده است. برای نمونه نانوکامپوزیت تهیه شده به روش در محلول قله پراش در 2θ برابر $3/928^\circ$ مشاهده می شود که معادل با فاصله بین صفحه ای معادل با $22/43 \text{ \AA}$ است. این گونه رفتار به علت حصول ساختار بین لایه ای است. نانوذرات نیز فاصله بین صفحه ای معادل با 187744 \AA ($4/716 = 2\theta$) نشان می دهند. پلی استیرن خالص نیز به علت عدم وجود صفحات خاک رس هیچ قله پراشی نشان نمی دهد. در غلظت های تا ۱۰ درصد وزنی خاک رس نیز هیچ نشان پراشی مشاهده نشد که نتیجه آن در نمودار آورده نشده است.

شکل ۵ طیف FTIR مربوط به نمونه خالص پلیمری و هم چنین طیف مربوط به نمونه های نانوکامپوزیتی تهیه شده در شرایط مختلف را نشان می دهد. نتایج حاصل از طیف های FTIR و هم چنین اعداد موجی مربوط به پیوندهای قطبی موجود در نمونه ها در جدول ۴ آورده شده است. برای مقایسه اثر نانوذرات خاک رس بر پلیمرشدن و عکس العمل زمینه و نانوذرات، طیف FTIR نانوذرات نیز آورده شده است.

در کار پژوهشی مشابه از طیف FTIR برای مشاهده اثر نانوذرات بر حرکت های براونی زنجیری استفاده شده است که نتایج این پژوهش نیز بیان گر برهم کنش گروه های الکترون کشنده مونومر با گروه های دارای



شکل ۵ - طیف FTIR نمونه های نانوکامپوزیتی و پلیمری.



شکل ۴ - نمودار پراش پرتو X بر حسب زاویه پراش.

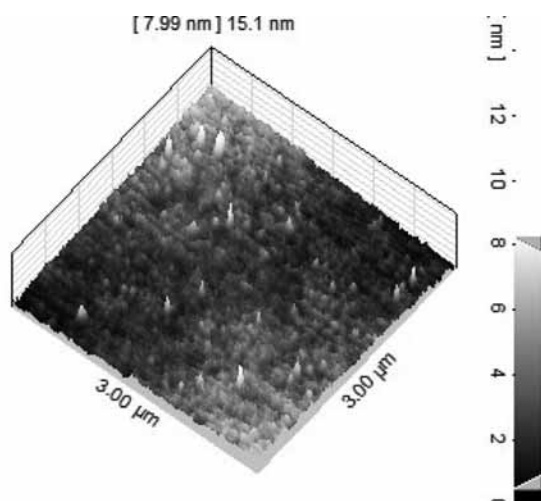
و درجه پلیمرشدن دارد که در نمودار شکل ۴ به وضوح این رابطه قابل مشاهده است:

$$PDI = 1 + \frac{1}{DP_n} + \left(\frac{k_p ([RX]_0 - [RX])}{k_{deact} [Cu^{II}]} \right) \left(\frac{2}{p} - 1 \right) \quad (3)$$

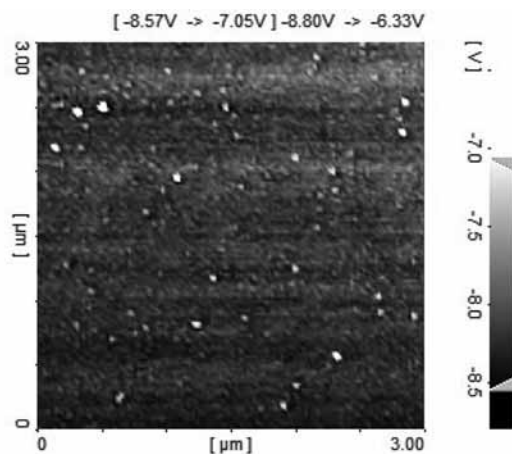
در این معادله PDI ، DP_n و p به ترتیب شاخص پراکنندگی، درجه پلیمرشدن و درجه تبدیل، k_p و k_{deact} به ترتیب ثابت سرعت رشد و ثابت سرعت غیرفعال سازی و $[RX]_0$ و $[RX]$ به ترتیب غلظت اولیه و غلظت در زمان t آغازگر است.

نیروی چسبندگی بین صفحات خاک رس از نوع نیروی واندروالس و نیروی ضعیف دوقطبی است. بر اساس داده های روش XRD امکان بررسی نحوه پراکنش صفحات خاک رس در زمینه پلیمری فراهم می شود. بدین ترتیب، در نواحی که صفحات خاک رس به طور کامل از هم جدا شده و در زمینه پلیمر پراکنده شده اند، پراش پرتو X به دلیل همگنی محیط مشاهده نمی شود. اما، در نواحی که صفحات از هم جدا نشده اند یا در طول هم لغزیده و پراکنده نشده اند، پراش پرتو X مشاهده می شود. با توجه به زاویه پراش امکان محاسبه فاصله بین صفحات خاک رس فراهم می شود. یادآور می شود، این فاصله در اثر نفوذ مونومر، زنجیر پلیمر نیروی برش از مقدار اولیه افزایش می یابد. فاصله بین صفحات خاک رس با استفاده از قانون Bragg (معادله ۴) محاسبه می شود:

$$d = \lambda / (2 \sin \theta) \quad (4)$$



(ب)



(الف)

شکل ۶- تصویر AFM نمونه PSN420 با بزرگ‌نمایی ۳ mm: (الف) SPM و (ب) تصویر جدایش فاز.

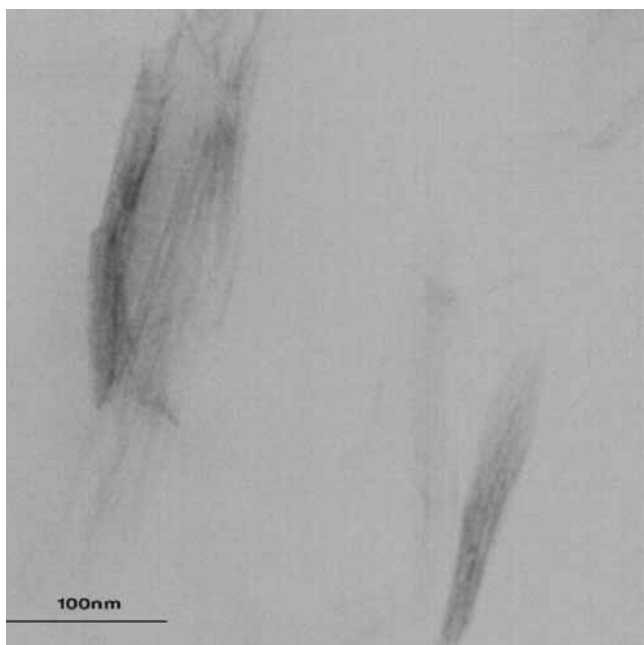
خاک رس با توده الکترونی حلقه فنیل پلی استیرن است. نوسانات مربوط به پیوند Si-O نانوذرات خاک رس در حدود عدد موجی 1047 cm^{-1} ملاحظه می‌شود. در نمونه‌های نانوکامپوزیتی مشاهده می‌شود، این پیک تا حدودی به سمت اعداد موجی کمتر جابه‌جا می‌شود. به طوری که عدد موجی 1028 cm^{-1} مشخصه این پیوند در نمونه‌های نانوکامپوزیتی است. این امر می‌تواند در نتیجه برهم‌کنش گروه Si-O نانوذرات خاک رس با توده الکترونی حلقه فنیل پلی استیرن باشد. وجود پیک پر اش در محدوده عدد موجی 755 cm^{-1} که مؤید وجود پیوند C-Br است، نشان دهنده ماهیت زنده انتهای زنجیر است. با استفاده از ماهیت زنده زنجیر (وجود پیوند C-Br) است که امکان سنتز کوپلیمر دسته‌ای، شاخه‌ای و ستاره‌ای فراهم می‌شود. وجود سایر

بار جزئی منفی خاک رس است [۲۰]. در حالی که در این کار آثار برهم‌کنش ناشی از رزونانس جزئی مونومر و بار جزئی منفی خاک رس و اثر آن بر عکس‌العمل سایر پیوندهای شیمیایی قطبی موجود در نانوذرات خاک رس در برابر پرتو IR بررسی شده است.

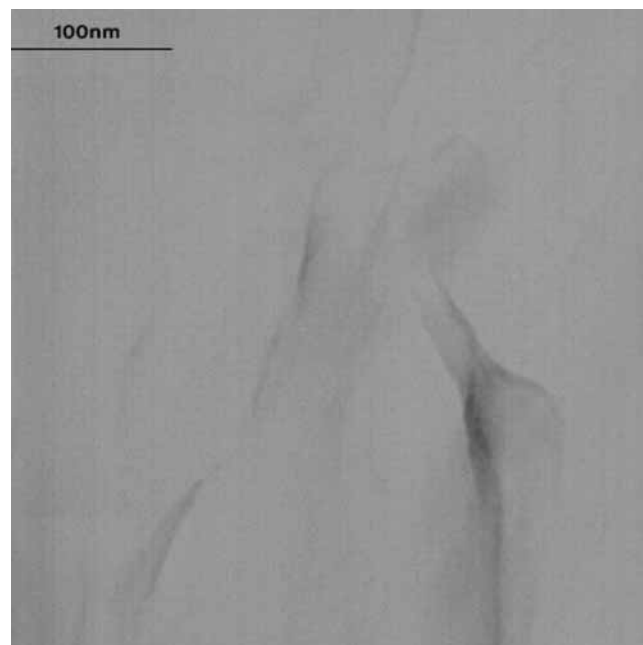
با توجه به نتایج، جذب در عدد موجی $3200 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به نوسان پیوند C-H سیرنشده حلقه فنیل استیرن است. هم‌چنین، نوسان خارج از صفحه حلقه فنیل در حدود اعداد موجی 697 و 598 cm^{-1} و نوسانات مربوط به پیوند O-H نانوذرات خاک رس در حدود عدد موجی 3628 cm^{-1} ملاحظه می‌شود. در نمونه‌های نانوکامپوزیتی مشاهده می‌شود، این پیک تا حدودی به سمت اعداد موجی کمتر جابه‌جایی دارد که این امر در نتیجه برهم‌کنش گروه O-H نانوذرات

جدول ۴- عدد موجی (cm^{-1}) مربوط به برخی پیوندها در نمونه‌های پلیمری و نانوکامپوزیتی.

نمونه					پیوند شیمیایی
PSN220	PSN420	PSN405	Cloisite 30B	PS	
۶۹۷	۶۹۷	۶۹۷	—	۶۹۷	حلقه فنیل
۱۶۰۱،۱۴۹۳،۱۴۵۲	۱۶۰۰،۱۴۹۱،۱۴۴۹	۱۶۰۰،۱۴۹۲،۱۴۴۹	—	۱۶۰۰،۱۴۹۲،۱۴۵۰	C=C
۳۲۰۰،۲۹۰۰	۳۲۰۰،۲۹۰۰	۳۲۰۰،۲۹۰۰	—	۳۲۰۰،۲۹۰۰	C-H آروماتیک
۴۶۲	۴۵۹	۴۶۱	۴۶۳	—	Al-O
۱۰۲۸	۱۰۲۷	۱۰۲۸	۱۰۴۷	—	Si-O
۳۶۲۳	۳۶۲۴	۳۶۲۴	۳۶۲۸	—	O-H
۱۷۶۰،۱۷۵۰	۱۷۶۰،۱۷۵۰	۱۷۶۰،۱۷۵۰	—	۱۷۶۰،۱۷۵۰	C=O
۷۵۶	۷۵۵	۷۵۵	—	۷۵۵	C-Br



(ب)



(الف)

شکل ۷ - تصویر TEM نمونه های مختلف: (الف) PSN420 و (ب) PSN2SI.

صفحات خاک رس را داراست و به سبب عدم نفوذ کامل یا عدم اعمال نیروی برشی کافی امکان حصول ساختار ورقه ای را نداشته است.

نتیجه گیری

نانوکامپوزیت پلی استیرن - خاک رس با استفاده از روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم تهیه شد. وجود نانوذرات به علت برهم کنش بار الکترونی روی گروه های هیدروکسیل خاک رس مصرفی و حلقه فنیل استیرن، نقش کاتالیزور را در واکنش پلیمرشدن دارد و باعث افزایش سرعت پلیمرشدن می شود. نمودار نیمه لگاریتمی سینتیکی همواره به شکل خطی است و با افزایش مقدار نانوذرات و هم چنین ازدیاد زمان هم زدن افزایش شیب نمودار مزبور و در نتیجه بیشتر شدن k_{app} مشاهده می شود. وزن مولکولی نمونه های پلیمری استخراج شده از نمونه های نانوکامپوزیتی بیشتر از نمونه پلیمری خالص است و با افزایش مقدار نانوذرات و زمان تورم خاک رس، وزن مولکولی محصول افزایش یافته است. هم چنین، نانوذرات باعث افزایش شاخص پراکندگی و در نتیجه پهن شدن توزیع وزن مولکولی می شود. پس وجود نانوذرات تا حد بسیار کمی از ماهیت زنده پلیمرشدن نسبت به پلیمرشدن خالص استیرن می کاهد. کاهش بازده آغازگر با افزایش مقدار نانوذرات نیز مؤید این مطلب است. افزون بر این، به جز نانوکامپوزیت

پیوندهای شیمیایی در نمونه های سنتز شده نیز در جدول ۴ آورده شده است. ملاحظه می شود که با افزایش مقدار نانوذرات شدت پیک های پراش مربوط به پیوندهای آن افزایش می یابد.

در شکل ۶ تصاویر حاصل از آزمون AFM آورده شده است. برای بررسی نحوه پراکنش نانوذرات در سطح نمونه های فیلم شده از روش مزبور استفاده شده است. در تصویر فازی، فاز غالب که فاز پلیمری است با رنگ تیره و فازهای متفاوت از فاز غیر پلیمری که خاک رس است، با رنگ روشن نشان داده شده است. بنابراین، در شکل های فازی امکان بررسی نحوه توزیع فاز ناپیوسته متفاوت فراهم می شود. در تصویر فازی ملاحظه می شود، توزیع مناسبی از نانوذرات حاصل شده است. برای بررسی پراکنش مناسب ذرات خاک رس (جدایش صفحات از هم علاوه بر پراکنش کلی ذرات) علاوه بر آزمون پراش پرتو X تصاویر کیفی حاصل از میکروسکوپ الکترون عبوری نیز نیاز است.

در شکل ۷ تصاویر حاصل از آزمون TEM آورده شده است. با توجه به نتایج مشاهده می شود، نمونه حاصل از پلیمرشدن درجا ساختار ورقه ای دارد و صفحات جدا شده خاک رس که در زمینه پلی استیرن پراکنده شده اند، به وضوح دیده می شود. این در حالی است که نمونه حاصل از روش اختلاط در محلول ساختار ورقه ای ندارد و فقط صفحات خاک رس تا حدودی متورم و در زمینه پلیمری پراکنده شدند و ساختار بین لایه ای حاصل شده است. دلیل چنین امری سخت بودن زنجیر پلی استیرن با وزن مولکولی زیاد امکان نفوذ به فاصله بین

محدوده عدد موجی 575 cm^{-1} که مؤید وجود پیوند C-Br است، نشان دهنده ماهیت زنده انتهای زنجیر است. نتایج AFM و TEM پراکنش مناسب نانوذرات را در زمینه پلیمری در نمونه PSN420 نشان می دهند. این در حالی است که نمونه حاصل از روش اختلاط در محلول مطابق با نتایج TEM ساختار بین لایه ای دارد.

مراجع

1. Ray S. and Okamoto M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539-1641, 2003.
2. Marius C., Heidecker M.J., Manias E., and Wilkie A., Preparation and Characterization of Poly(ethylene terephthalate)/Clay Nanocomposites by Melt Blending Using Thermally Stable Surfactants, *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 764-771, 2006.
3. Ginzburg V., Singh C., and Balazs C., Theoretical Phase Diagrams of Polymer/Clay Composites: The Role of Grafted Organic Modifiers, *Macromolecules*, **33**, 1089-1099, 2000.
4. Akelah A. and Moet A., Polymer-Clay Nanocomposites: Free-radical Grafting of Polystyrene on to Organophilic Montmorillonite Interlayers, *J. Mater. Sci.*, **31**, 3589-3596, 1996.
5. Fu X. and Qutubuddin S., Polymer-Clay Nanocomposites: Exfoliation of Organophilic Montmorillonite Nanolayers in Polystyrene, *Polymer*, **42**, 807-813, 2001.
6. 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.*, **14**, 3837-3843, 2002.
7. Liu G., Zhang L., Zhao D., and Qu X., Bulk Polymerization of Styrene in the Presence of Organomodified Montmorillonite, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 1932-1937, 2005.
8. Diaconu G., Paulis M., and Leiza J., High Solids Content Waterborne Acrylic/ Montmorillonite Nanocomposites by Miniemulsion Polymerization, *Macromol. Rapid Commun.*, **2**, 80-89, 2008.
9. Ray S. and Okamoto M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539-1641, 2003.
10. Braunecker W. and Matyjaszewski K., Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93- 146, 2007.
11. Jakubowski W. and Matyjaszewski K., Activator Generated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, **38**, 4139- 4146, 2005.
12. Patten T. and Matyjaszewski K., Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials, *Adv. Mater.*, **10**, 901-915, 1998.
13. Matyjaszewski K. and Xia J., Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, **101**, 2921- 2990, 2001.
14. Zhou Q., Fan X., Xia Ch., Mays J., and Advincula R., Living Anionic Surface Initiated Polymerization (SIP) of Styrene from Clay Surfaces, *Chem. Mater.*, **13**, 2465-2467, 2001.
15. Fan X., Xia Ch., and Advincula R., On the Formation of Narrowly Polydispersed PMMA by Surface Initiated Polymerization (SIP) from AIBN-Coated/Intercalated Clay Nanoparticle Platelets, *Langmuir*, **21**, 2537-2544, 2005.
16. Zhao H., Argoti S., Farrel P., and Shipp A., Polymer-Silicate Nanocomposites Produced by In Situ Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 916- 924, 2004.
17. Haimanti D., Nikhil S., and Anil B., Beneficial Effect of Nanoclay in Atom Transfer Radical Polymerization of Ethyl Acrylate: A One Pot Preparation of Tailor-Made Polymer Nanocomposite, *Macromolecules*, **41**, 50-57, 2008.
18. Behling R.E., Williams B.A., Staade B.L., Wolf L.M., and Cochran E.W., Influence of Graft Density on Kinetics of Surface-Initiated ATRP of Polystyrene from Montmorillonite, *Macromolecules*, **42**, 1867-1872, 2009.
19. Kim H., Lee W., Jang C., Choi J., and Jhon S., Synthesis and Rheology of Intercalated Polystyrene/ Na^+ Montmorillonite Nanocomposites, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 191-195, 2002.
20. Haimanti D., Nikhil S., and Anil B., Structure and Properties of Tailor-Made Poly(ethylacrylate)/Clay Nanocomposites Prepared by In Situ Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 2398-2407, 2008.
21. Haimanti D., Nikhil S., and Anil B., Tailor-Made Hybrid Nanostructure of Poly(ethyl acrylate)/Clay by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 5014-5027, 2008.