



## Poly(vinyl acetate)-Based Block Copolymer/Clay Nanocomposites Prepared by In Situ Atom Transfer Radical Polymerization

M.A. Semsarzadeh\* and M. Abdollahi

Polymer Engineering Group, Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Tarbiat  
Modares University, P.O. Box: 14115-143, Tehran, Iran

Received 27 June 2009, accepted 22 September 2009

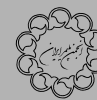
### ABSTRACT

Atom transfer radical polymerization of styrene (St) and methyl methacrylate (MMA) was performed at 90°C in the absence and presence of nanoclay (Cloisite 30B). Trichloromethyl-terminated poly(vinyl acetate) telomer and CuCl/ PMDETA were used as a macroinitiator and catalyst system, respectively. The experimental results showed that the atom transfer radical polymerization of St and MMA in the absence or presence of nanoclay proceeds via a controlled/living mode. It was observed that nanoclay significantly enhances the homopolymerization rate of MMA, which was attributed to the activated conjugated C=C bond of MMA monomer via interaction between the carbonyl group of MMA monomer and the hydroxyl moiety (Al-O-H) of nanoclay as well as the effect of nanoclay on the dynamic equilibrium between the active (macro) radicals and dormant species. Homopolymerization rate of St (a non-coordinative monomer with nanoclay) decreased slightly in the presence of nanoclay. This could be explained by insertion of a portion of macroinitiator into the clay galleries, where no sufficient St monomer exists due to the low compatibility or interaction of St monomer with nanoclay to react with the macroinitiator. The results obtained from XRD, TEM and TGA analyses were fully in agreement with the kinetic data. Structure of the poly(vinyl acetate)-*b*-polystyrene nanocomposite was found to be a combination of stacking layers and exfoliated structures while poly(vinyl acetate)-*b*-poly(methyl methacrylate) nanocomposite had an exfoliated structure. This difference in the structure of nanocomposites was attributed to the different capability of the monomers (styrene and methyl methacrylate) to react with the hydroxyl moiety (Al-O-H) of nanoclay.

#### Key Words:

In situ atom transfer radical polymerization, methyl methacrylate, poly(vinyl acetate), nanocomposite, polymerization kinetics

(\*)To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: [semsarzadeh@modares.ac.ir](mailto:semsarzadeh@modares.ac.ir)



مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال بیست و دوم، شماره ۴،

صفحه ۳۰۸-۲۹۵، ۱۳۸۸

ISSN : 1016-3255

# نانوکامپوزیت های کوپلیمر قطعه ای بر پایه پلی (وینیل استات) - خاک رس تهیه شده به روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم درجا

محمدعلی سمسارزاده\*، مهدی عبداللهی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۱۵

دریافت: ۸۸/۴/۶، پذیرش: ۸۸/۶/۳۱

## چکیده

پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم استیرن و متیل متاکریلات در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  با نانوخاک رس و بدون آن (Cloisite 30B) با استفاده از تلومر پلی (وینیل استات)  $\alpha$  - تری کلرومتیل دار به عنوان درشت آغازگر و کلرید مس و  $\text{N}''$ ،  $\text{N}''$ ،  $\text{N}'$ ،  $\text{N}$ ،  $\text{N}$  - پنتامتیل دی اتیلن تری آمین به عنوان کاتالیزور انجام شده است. نتایج نشان می دهد، پلیمر شدن مونومرهای مزبور با مشخصه زنده - کنترل شده پیش می رود. سرعت پلیمر شدن متیل متاکریلات در مجاورت خاک رس به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد. این افزایش در سرعت پلیمر شدن به فعال تر شدن پیوند دوگانه مزدوج کربن - کربن مونومر متیل متاکریلات از راه بر هم کنش میان گروه کربونیل مونومر متیل متاکریلات و بخش هیدروکسیل (Al-O-H) نانوخاک رس و نیز به اثر مثبت نانوخاک رس بر تعادل پویا میان درشت رادیکال های فعال و گونه های غیرفعال نسبت داده شده است. سرعت همو پلیمر شدن استیرن (مونومر غیر کوئوردینه شونده با نانوخاک رس) در مجاورت خاک رس اندکی کاهش یافت. این کاهش سرعت پلیمر شدن به وارد شدن بخشی از درشت آغازگر بین لایه های خاک رس نسبت داده شده است، جایی که مونومر استیرن کافی وجود ندارد تا با درشت آغازگر واکنش دهد. نتایج به دست آمده از پراش پرتو X، میکروسکوپی الکترون عبوری و تجزیه گرما وزن سنجی با داده های سینتیکی کاملاً مطابقت داشته است. نانوکامپوزیت پلی (وینیل استات) - قطعه - پلی استیرن دارای هر دو ساختار لایه های به هم چسبیده (ساختار غالب) و ورقه ای بودند، در حالی که ساختار غالب در نانوکامپوزیت پلی (وینیل استات) - قطعه - پلی (متیل متاکریلات)، ساختار ورقه ای بود.

## واژه های کلیدی

پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم

درجا،

متیل متاکریلات،

پلی وینیل استات

نانوکامپوزیت،

سینتیک پلیمر شدن

\* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

semsarzadeh@modares.ac.ir

## مقدمه

توسعه پلیمرشدن رادیکالی زنده - کنترل شده به منظور تهیه پلیمرهایی با ساختار و وزن مولکولی کنترل شده و توزیع باریک وزن مولکولی یکی از مهم ترین پیشرفت های است که در شیمی پلیمر اتفاق افتاده است [۱-۳]. از میان سه نوع پلیمرشدن رادیکالی زنده - کنترل شده، پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP)، پلیمرشدن انتقال زنجیر افزایش - جدایش برگشت پذیر (RAFT) و پلیمرشدن با حدواسط نیتروکسیدی (NMP)، پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم یکی از کارآمدترین روش ها برای پلیمرکردن استیرن و مشتقات آن، متاکریلات ها، آکریلات ها و انواع دیگر مونومرها با الگوی کنترل شده است [۱،۲]. پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم چند مزیت دارد [۳]:

- استفاده از مقدار کم و در حد کاتالیزور از کمپلکس های فلز واسطه،
- در دسترس بودن تجاری بسیاری از (درشت) آغازگرها شامل سامانه های چندعاملی و هیبریدی،
- امکان پلیمرکردن طیف گسترده ای از مونومرها (به جز اسیدهای حفاظت نشده)،
- سادگی بسیار عامل دارکردن انتهای زنجیرها و
- عدم وجود هیچ نوع اثر ترومسدورف و امکان کاربرد محدوده وسیعی از دما.

یکی از مزایای پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم نسبت به سایر روش های پلیمرشدن رادیکالی زنده - کنترل شده (به طور عمده پلیمرشدن با حدواسط نیتروکسیدی و پلیمرشدن انتقال زنجیر افزایش - جدایش برگشت پذیر) این است که کوپلیمرشدن قطعه ای در پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم از راه تبادل هالوژن به هر ترتیب دلخواهی قابل حصول است، در حالی که در سایر روش های پلیمرشدن رادیکالی زنده - کنترل شده به ویژه پلیمرشدن با حدواسط نیتروکسیدی محدودیت وجود دارد. عدم امکان پلیمرشدن آلکن های دواستخلافی نظیر متاکریلات ها به روش پلیمرشدن با حدواسط نیتروکسیدی [۴] و نیز سختی وارد کردن عاملیت انتهایی به پلیمر با روش های پلیمرشدن حدواسط نیتروکسیدی و پلیمرشدن انتقال زنجیر افزایش - جدایش برگشت پذیر شاید دلایل خوبی برای به کارگیری پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم در این مطالعه باشد.

سامانه آغاز سه جزئی در پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم شامل آغازگر نوع هالید آلی (R-X)، کاتالیزور به شکل نمک فلز واسطه در حالت اکسایش پایین تر (M<sup>n</sup>-Y) و لیگاند کمپلکس کننده به طور عمده نوع آمینی است. ترکیب کاتالیزور و لیگاند مناسب بر پتانسیل اکسایش - کاهش سامانه اثر می گذارد و تعادل میان گونه های غیرفعال (R-X) و فعال (R<sup>•</sup>)، درشت رادیکال در حال رشد) را به نحوی کنترل می کند که

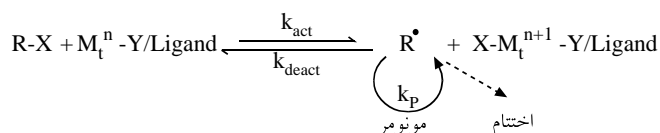
مقدار واکنش های اختتام به حداقل برسد. بنابراین، تعادل میان زنجیر پلیمر هالوژن دار (گونه غیرفعال) و درشت رادیکال در حال رشد (گونه فعال) مرحله کلیدی در پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم است که به شکل ساده در طرح ۱ نشان داده شده است [۲].

طیف گسترده ای از مونومرها به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم پلیمرشده اند. با این حال، پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم وینیل استات (VAc) به دلیل ثابت تعادل کوچک ( $K_{eq} = k_{act}/k_{deact}$  طرح ۱) و واکنش های جانبی احتمالی مثل تجزیه گونه های غیرفعال مشکل و حتی غیرممکن است [۵]. به تازگی، سنتز کنترل شده پلی (وینیل استات) (PVAc) از نظر وزن مولکولی و توزیع آن و عاملیت انتهای زنجیر به روش پلیمرشدن رادیکالی با حدواسط کبالت گزارش شده است [۶]. بنابراین، کوپلیمرهای قطعه ای بر پایه پلی (وینیل استات) از راه ترکیب پلیمرشدن رادیکالی با حدواسط کبالت با نوع دیگری از پلیمرشدن رادیکالی زنده - کنترل شده (به عنوان مثال پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم) به راحتی سنتز می شوند [۷].

از سوی دیگر، برای تهیه کوپلیمرهای قطعه ای جدید می توان روش های پلیمرشدن رادیکال آزاد معمول را که پلیمرهای تک عاملی یا دو عاملی تولید می کنند، با سامانه های پلیمرشدن رادیکالی زنده - کنترل شده به نحو مناسبی ترکیب کرد.

به عنوان مثال، کوپلیمرهای قطعه ای بر پایه پلی (وینیل استات) با انجام واکنش های پی در پی تلومرشدن رادیکالی (یعنی پلیمرشدن رادیکال آزاد متداول در مجاورت عامل انتقال زنجیر) وینیل استات به وسیله کلروفرم یا کربن تتراکلرید و پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم مونومرهای مختلف در مجاورت تلومر پلی (وینیل استات)  $\alpha$  - تری کلرومتیل دار سنتز شده اند [۸-۱۱]. مشاهده شده است، تلومر پلی (وینیل استات)  $\alpha$  - تری کلرومتیل دار را می توان به عنوان درشت آغازگر مؤثر در پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم استفاده کرد. کوپلیمرهای قطعه ای بر پایه پلی (وینیل استات) را می توان در کاربردهای مختلف به عنوان امولسیون کننده [۱۲] و در پیل های سوختی متانولی مستقیم به عنوان غشای تبادل پروتون [۱۳] به کار برد.

در دهه اخیر، توجه زیادی به توسعه آن دسته از نانوکامپوزیت های پلیمر - خاک رس معطوف شده است که در آنها سیلیکات های لایه ای



طرح ۱ - پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم.

متیل متاکریلات آغاز شده با درشت آغازگر پلی(وینیل استات)  $\alpha$  - تری کلرومتیل دار با نانوخاک رس اصلاح شده با ماده آلی (Cloisite 30B) و بدون آن در توده در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  انجام شده و مشخصه زنده و کنترل شده واکنش‌ها ارزیابی شده است. سپس، ساختار و پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌های کوبلیمر قطعه‌ای بر پایه پلی(وینیل استات) - خاک رس به کمک پراش پرتو X، میکروسکوپی الکترون عبوری و تجزیه گرماوزن سنجی بررسی شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، اثر نانوخاک رس بر سینتیک واکنش و ارتباط آن با ساختار و خواص گرمایی نانوکامپوزیت‌ها با جزئیات بیشتری ارزیابی شده است. یادآور می‌شود، بررسی ساختار نانوکامپوزیت‌های کوبلیمر قطعه‌ای بر پایه پلی(وینیل استات) - خاک رس در مقالات گزارش نشده است.

## تجربی

### مواد

استیرن (St) (محصول Merck، خلوص بیش از ۹۹ درصد) و متیل متاکریلات (MMA) (محصول Merck، خلوص بیش از ۹۹ درصد) پیش از استفاده، زیر فشار کاهیده و روی کلسیم هیدرید تقطیر شدند. کلرید مس (I) (محصول Merck، خلوص ۹۷ درصد) به ترتیب با اسیداستیک یخی (سه مرتبه)، اتانول مطلق و دی اتیل اتر شسته و سپس به کمک خلاء خشک شد.

$N,N',N'',N'''$ -پنتامتیل دی اتیلن تری آمین (PMDETA) (محصول Merck، خلوص ۹۹/۸ درصد) به عنوان لیگاند و تتراهیدرو فوران (THF) به عنوان حلال به همان شکل اولیه استفاده شدند. کلوزیت 30B به عنوان نانوخاک رس اصلاح شده با ماده آلی [اصلاح کننده: کاتیون آمونیوم چهارتایی (بیس هیدروکسی اتیل) متیل تالو] با ظرفیت تبادل کاتیون ۹۰ میلی اکی والان بر ۱۰۰ گرم خاک رس از شرکت محصولات خاک رس ساترن تأمین شد. تلومر پلی(وینیل استات)  $\alpha$  - تری کلرومتیل دار با عاملیت انتهایی ۸۶/۷ درصد (یعنی درصد تلومر)، وزن مولکولی متوسط عددی  $1330 \text{ g/mol}$  (محاسبه شده از طیف  $^1\text{H NMR}$ ) و توزیع وزن مولکولی ۷۸۳ (اندازه گیری شده با GPC) به روش تلومر شدن رادیکالی مونومر وینیل استات در مجاورت کلروفورم در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  به مدت ۵ h سنتز شد [۲۸-۲۶] و به عنوان درشت‌آغازگر در هموپلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم استیرن و متیل متاکریلات استفاده شده است.

کاملاً ورقه‌ای شده (exfoliated) به طور تصادفی در زمینه پلیمری توزیع شده باشند و به طور هم‌زمان امکان کنترل ساختار کوبلیمر از لحاظ تشکیل کوبلیمرهای قطعه‌ای و سهولت عامل دار کردن کنترل شده وجود داشته باشد [۱۷-۱۴]. روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم در جا برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمر - سیلیکات لایه‌ای (خاک رس) استفاده شده است [۲۳-۱۶]. این حوزه از فعالیت‌ها یعنی تهیه نانوکامپوزیت‌ها به دلیل بهبود قابل ملاحظه بسیاری از خواص پلیمرها، طی دو دهه اخیر کانون توجه پژوهش‌گران صنعتی و دانشگاهی بوده است [۲۵، ۲۴].

به کارگیری پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم در جا از راه نشان دادن آغازگر در بین لایه‌های سیلیکات لایه‌ای و سپس انجام پلیمر شدن برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمر - خاک رس (سیلیکات لایه‌ای اصلاح شده با ماده آلی) گزارش شده است. اما، اثر خاک رس بر جزئیات سینتیک پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم بررسی نشده است. البته به تازگی مطالعه‌ای در خصوص اثر مثبت نانوخاک رس در هموپلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم اتیل آکریلات (EA) گزارش شده است [۲۳].

نتایج به دست آمده حاکی از آن است که سرعت هموپلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم اتیل آکریلات در مجاورت نانوخاک رس به طور چشم‌گیری افزایش می‌یابد. اثبات شده است، زمان پراکنش خاک رس در مونومر پیش از پلیمر شدن و نیز مقدار خاک رس بر سینتیک (تبدیل نهایی و سرعت تبدیل مونومر) پلیمر شدن اثر مثبت دارد. پلیمرهای سنتزی وزن‌های مولکولی کنترل شده و گروه‌های انتهایی مشخصی داشتند.

تلومر پلی(وینیل استات)  $\alpha$  - تری کلرومتیل دار به عنوان درشت‌آغازگر در هموپلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم مونومرهای مختلفی نظیر استیرن [۲۶، ۱۲]، متیل متاکریلات [۲۹-۲۷، ۹] و متیل آکریلات (MA) [۲۷، ۲۸] و نیز در کوبلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل آکریلات - متیل متاکریلات [۳۰، ۱۰، ۸] استفاده شده است. اما، پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم آغاز شده با این تلومر در مجاورت سیلیکات لایه‌ای اصلاح شده با ماده آلی (نانوخاک رس) گزارش نشده است.

به تازگی، سینتیک واکنش‌های هموپلیمر شدن و کوبلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم استیرن و متیل متاکریلات آغاز شده با درشت‌آغازگر پلی(وینیل استات)  $\alpha$  - تری کلرومتیل دار با نانوخاک رس و بدون آن بررسی شده است [۳۱، ۳۲]. نتایج نشان می‌دهد، وجود نانوخاک رس روی سینتیک واکنش و ریزساختار کوبلیمرها اثر می‌گذارد [۳۲]. در این مطالعه، هموپلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم استیرن و

شروع واکنش داشتند. برای سایر لوله‌های آزمایش، ابتدا لیگاند PMDETA و سپس مس (I) کلرید به ترتیب اضافه شدند. لوله‌های شیشه‌ای با درپوش لاستیکی درزبندی شده و سه مرتبه تحت چرخه خلاء و نیتروژن دهی قرار گرفتند. نسبت مولی اجزای واکنش یعنی  $[St \text{ or } MMA]_0/[PMDETA]_0/[CuCl]_0/[PVAc-CCl_3]_0$  برای تمام آزمایش‌ها ثابت نگه داشته شد (۳۰۰/۲/۱). مقدار نانوخاک رس نیز در واکنش‌های مربوط ثابت بود (۲ درصد وزنی نسبت به وزن مونومر). لازم به ذکر است، واکنش‌های مشابهی در غیاب نانوخاک رس نیز انجام شدند.

لوله‌های هوازداپی و درزبندی شده که حاوی مخلوط واکنش بودند، در حمام روغن از پیش گرم شده با دمای مورد نظر (یعنی  $90 \pm 0.1^\circ C$ ) غوطه‌ور شدند. لوله‌ها در فاصله‌های زمانی مشخص از حمام روغن برداشته شدند و در حالی که مخلوط واکنش خنک می‌شد، بلافاصله با تتراهیدروفوران رقیق و زیر خلاء تا رسیدن به وزن ثابت خشک شد. لازم به ذکر است، تعداد لوله‌های آزمایش برای مطالعه سینتیکی ۸ عدد بوده است. دو عدد از این لوله‌های آزمایش در زمان مشابهی از حمام روغن برداشته شدند تا تکرارپذیری واکنش بررسی شود.

واکنش‌ها از تکرارپذیری خوبی برخوردار بودند. با در دست داشتن وزن نمونه خشک شده و با در نظر گرفتن مقادیر مس (I) کلرید، نانوخاک رس و درشت‌آغازگر موجود در روش کار واکنش، تبدیل مونومر به روش وزن‌سنجی محاسبه شد. پلیمرهای خشک شده‌ای که دارای نانوخاک رس بودند، دوباره در تتراهیدروفوران حل شدند و پلیمر در اثر فرامرکزگیری با سرعت زیاد از نانوخاک رس جدا شد.

در ادامه، محلول از ستون کوتاه آلومینای خنثی عبور داده شد تا باقی‌مانده کاتالیزور مس و نانوخاک رس نیز به طور کامل از محلول پلیمر حذف شوند. این عمل برای پلیمرهایی که در غیاب نانوخاک رس سنتز شده بودند، نیز انجام شد. محلول پلیمری عاری از مس (I) کلرید و نانوخاک رس مجدداً به کمک خلاء و در دمای  $50^\circ C$  تا رسیدن به وزن ثابت خشک شد و پلیمر خشک به دست آمده در طیف‌سنجی  $^1H NMR$  و رنگ‌نگاری ژل تراوایی (GPC) استفاده شد. نمونه‌هایی نیز از لوله‌های شیشه‌ای برداشته و به طور مستقیم به کمک  $^1H NMR$  بررسی شدند تا از این راه نیز مونومرهای واکنش نداده و در نهایت تبدیل مونومر اندازه‌گیری شود. مقادیر تبدیل‌های اندازه‌گیری شده با دو روش وزن‌سنجی و  $^1H NMR$  کاملاً با هم مطابقت داشتند (جدول ۱).

### شناسایی

تبدیل مونومر (x) به روش وزن‌سنجی محاسبه شد. کوبلیمرهای

غلظت اولیه وینیل استات در مخلوط واکنش ۲/۴۲ مولار بود و نسبت مولی اجزای واکنش وینیل استات - کلروفرم - ۲،۲ - آزو بیس (ایزوبوتیرونیتریل) به ترتیب ۱/۴۰۰/۱۰۰ بود. تبدیل واکنش پس از ۵h به ۷۰/۶ درصد رسید. پس از این که واکنش تلومر شدن انجام شد، مونومر واکنش نداده و کلروفرم در دمای محیط تبخیر شدند. سپس، تتراهیدروفوران به محصول واکنش اضافه شد و به مدت ۵h بازروانی شد تا آغازگر واکنش نداده به طور کامل تجزیه شود [۲۶-۲۸]. سرانجام، تتراهیدروفوران در دمای محیط تبخیر و پلیمر به کمک خلاء در دمای  $50^\circ C$  تا رسیدن به وزن ثابت خشک شد.

### دستگاه‌ها

طیف‌سنج  $^1H NMR$  مدل DRX 400 Bruker Avance ساخت آلمان، رنگ‌نگار ژل تراوایی (GPC) مدل Waters 150C ساخت آمریکا، پراش سنج پرتو X مدل Philips ساخت هلند، میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) مدل Philips CM 200 ساخت آمریکا و گرماوزن سنج 2950 Hi-Res TGA ساخت آلمان به کار گرفته شده است.

### روش‌ها

#### هموپلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم استیرن و متیل متاکریلات

مقدار مورد نیاز از نانوخاک رس به لوله‌های شیشه‌ای مجهز به هم‌زن مغناطیسی و درپوش لاستیکی اضافه شد. لوله‌های شیشه‌ای در اثر عبور نیتروژن از داخل آنها هوازداپی شدند و سپس با درپوش لاستیکی درزبندی شدند. مخلوط دارای مقادیر مشخصی از مونومر (استیرن یا متیل متاکریلات) و درشت‌آغازگر [تلومر پلی(وینیل استات) -  $\alpha$  - تری کلرو متیل دار] با عبور نیتروژن به مدت ۲۰ min هوازداپی شد و سپس به وسیله سرنگ به لوله‌های آزمایش اضافه شد. لازم به ذکر است، مقدار دقیق درشت‌آغازگر مورد نیاز برای واکنش‌ها با در نظر گرفتن درصد تلومر در تلومر پلی(وینیل استات) -  $\alpha$  - تری کلرو متیل دار سنتزی محاسبه شد. فرصت داده شد تا نانوخاک رس در حال هم‌زدن به مدت ۳h در دمای  $25^\circ C$  در محلول مونومر پراکنده شود.

برای بررسی نفوذ احتمالی درشت‌آغازگر بین لایه‌های نانوخاک رس، دو محلول اضافی حاوی نانوخاک رس، درشت‌آغازگر و مونومر (یکی در مجاورت استیرن خالص و دیگری در متیل متاکریلات خالص) در غیاب لیگاند و مس (I) کلرید مطابق روش پیش گفته تهیه شدند. این نمونه‌ها پس از خشک شدن به روش پراش پرتو X (XRD) بررسی شدند. این محلول‌ها در واقع شرایطی مشابه با محلول‌های هموپلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم استیرن و متیل متاکریلات را در لحظه

جدول ۱ - داده‌های به دست آمده برای هموپلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم استیرن (St) و متیل متاکریلات (MMA) آغاز شده با درشت‌آغازگر پلی(وینیل استات)  $\alpha$  - تری کلرومتیل دار با نانوخاک رس و بدون آن.

PDI	$\bar{M}_n, \text{GPC (gmol}^{-1}\text{)}$	$\bar{M}_n, \text{ theor (gmol}^{-1}\text{)}$ الف	تبدیل (%)	نمونه‌ها [کد]
۷۸۳	۱۳۵۲	۱۳۳۰ ب	۷۰/۶	CCl <sub>3</sub> -PVAc [V]
۷۴۶	۱۵۷۶۰	۱۴۵۴۰	۴۲/۳ (۴۲/۲)	بدون خاک رس PVAc-b-PSt [VS]
۷۷۷	۲۶۵۷۰	۲۳۸۶۳	۷۶/۷ (۷۶/۵)	PVAc-b-PMMA [VM]
۷۷۲	۳۲۵۵	۳۸۸۲	۸۲ (۸۲)	با خاک رس PVAc-b-PSt [VSN]
۷۸۰	۵۴۴۵	۴۸۴۴	۱۷۷ (۱۷۷)	PVAc-b-PMMA [VMN]

الف)  $\bar{M}_n, \text{ theor} = ([M]_0/[CCl_3\text{-PVAc}]_0) \times \bar{M}_n, \text{M} + \bar{M}_n, \text{macroinitiator}$  که در آن  $\bar{M}_n, \text{macroinitiator}$  وزن مولکولی متوسط عددی تلومر پلی(وینیل استات)  $\alpha$  - تری کلرومتیل دار (۱۳۳۰ g/mol) و  $[M]_0$  و x به ترتیب غلظت مولی اولیه مونومر، تبدیل مونومر و وزن مولکولی مونومر (استیرن یا متیل متاکریلات) هستند. ب) به دست آمده از طیف <sup>1</sup>H NMR، (ج) اعداد داخل پرانتزها از طیف <sup>1</sup>H NMR مخلوط واکنش حاوی مونومر واکنش نداده و پلیمر به دست آمدند. (د) این نمونه‌ها در تبدیل کم شناسایی شده‌اند. برای تبدیل نهایی به شکل ۲ توجه شود.

کمک آن رویت شدند.

تجزیه گرما وزن سنجی (TGA) زیر جو نیتروژن در محدوده دمایی ۲۵ تا ۷۰۰°C با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min انجام شده است.

## نتایج و بحث

شکل ۱ طیف <sup>1</sup>H NMR تلومر پلی(وینیل استات)  $\alpha$  - تری کلرومتیل دار را در تبدیل نهایی (۷۰/۶ درصد) نشان می‌دهد که به روش تلومر شدن رادیکالی وینیل استات در کلروفرم به عنوان تلوزن و ۲،۲ - آزو بیس (ایزوبوتیرونیتریل) به عنوان آغازگر در ۶۰°C سنتز شده است. تمام پیک‌ها به پروتون‌های مربوط اختصاص داده شدند [۲۶]. درجه پلیمر شدن متوسط عددی ( $\bar{DP}_n$ )، وزن مولکولی متوسط عددی ( $\bar{M}_n$ ) و درصد تلومر از روی طیف <sup>1</sup>H NMR به کمک معادله‌های زیر محاسبه شدند [۱]:

$$\bar{DP}_n = \frac{I_{4.7-5.0} + (I_{3.9-4.1} / 2) + I_{5.3-5.5}}{(I_{3.9-4.1} / 2)} \quad (1)$$

$$\bar{M}_n = \bar{DP}_n \times 86.09 + [(Telomer\% / 100) \times 119.38] + \{ [1 - (Telomer\% / 100)] \times 69.10 \} \quad (2)$$

$$Telomer\% = \frac{I_{2.8-3.2}}{I_{3.9-4.1}} \quad (3)$$

قطعه‌ای پلی(وینیل استات) - قطعه - پلی(استیرن) [PVAc-b-PSt] و پلی(وینیل استات) - قطعه - پلی(متیل متاکریلات) [PVAc-b-PMMA] در کلروفرم دوتریم دار (CDCl<sub>3</sub>) حل شدند و با استفاده از طیف سنجی <sup>1</sup>H NMR در دمای محیط شناسایی شدند. وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی پلیمرهای حل شده در THF به وسیله رنگ‌نگار ژل تراوای مجهز به مجموعه ستون‌های التراسیترازل ۵۰۰، ۳۱۰ و ۴۱۰ Å و آشکارساز ضریب شکست (RI) معین شدند. برای کالیبره کردن ستون‌ها و به دست آوردن منحنی کالیبره از استانداردهای پلی استیرن با توزیع وزن مولکولی باریک و با وزن‌های مولکولی در محدوده وزن‌های مولکولی مورد تجزیه، استفاده شده است. تتراهیدروفوران به عنوان فاز متحرک با سرعت جریان ۱ mL/min<sup>-1</sup> / ۳۵°C استفاده شده است.

الگوی پراش پرتو X با به کارگیری پراش سنج به دست آمد. ولتاژ شتاب‌دهنده ۴۰ kW کیلووات و جریان ۲۵ mA با استفاده از تابش CuK $\alpha$  با طول موج ۰/۱۵۴ nm اعمال شد. منحنی‌های پراش در محدوده زوایای پراکنش (۲ $\theta$ ) از ۱ تا ۱۰ درجه با سرعت پوشش ۱۰°C/min به دست آمدند.

از میکروسکوپی الکترون عبوری (TEM) با ولتاژ شتاب‌دهنده ۲۰۰ kW برای بررسی توزیع سیلیکات‌های لایه‌ای در زمینه پلیمر استفاده شده است. نمونه‌های نانوکامپوزیتی در زمینه رزین اپوکسی فرو برده شدند و پس از پخت و سخت شدن رزین، لایه نازکی با ضخامت حدود ۱۰۰ nm با استفاده از ultramicrotome برش داده شدند. نمونه‌های بریده شده به شبکه میکروسکوپ الکترون عبوری منتقل و به

که نشان دهنده مشخصه زنده - کنترل شده واکنش هاست. با این حال، توزیع وزن مولکولی کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی(وینیل استات) - قطعه - پلی(متیل متاکریلات) نسبتاً بیشتر است که دلیل آن احتمالاً افزایش اختتام درشت‌رادیکال‌ها و نیز افزایش ثابت سرعت انتشار متوسط سامانه پلیمر شدن است.

اختتام درشت‌رادیکال‌های در حال رشد در مرحله اولیه واکنش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم درجا، که غلظت مس (II) (طرح ۱) خیلی کم است، قابل ملاحظه است. وقوع اختتام درشت‌رادیکال‌ها در پهن‌شدگی توزیع وزن مولکولی کوپلیمر قطعه‌ای پلی(وینیل استات) - قطعه - پلی(متیل متاکریلات) منعکس می‌شود.

تبدیل (x) بر حسب زمان برای واکنش‌های هموپلیمر شدن انجام شده با نانوخاک رس و بدون آن در شکل ۲ نشان داده شده است. سرعت پلیمر شدن ( $R_p$ ) به کمک معادله (۴) بیان می‌شود. با فرض این که  $\bar{M}_p$  و غلظت رادیکال طی پیش‌رفت واکنش ثابت هستند، می‌توان از معادله (۴) انتگرال‌گیری کرد و به معادله (۵) دست یافت:

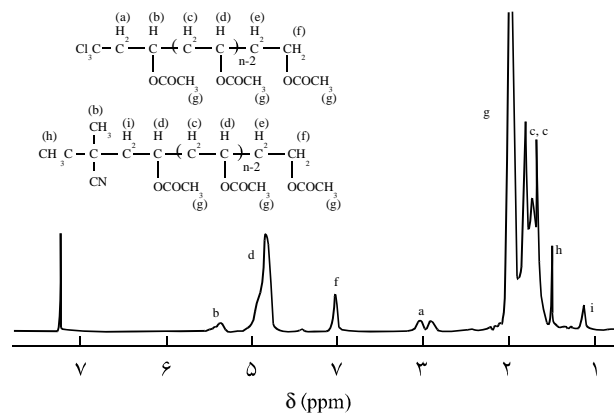
$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [R^\bullet] [M] \quad (4)$$

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = \ln \left( \frac{1}{1-x} \right) = k_p^{app} \cdot t \quad (5)$$

$$k_p^{app} = k_p [R^\bullet]$$

در این معادلات  $k_p$ ،  $k_p^{app}$ ،  $[M]$  و  $[R^\bullet]$  به ترتیب ثابت سرعت انتشار مونومر، ثابت سرعت انتشار ظاهری، غلظت لحظه‌ای مونومر و غلظت لحظه‌ای رادیکال هستند.  $[M]_0$  غلظت اولیه مونومر و  $t$  زمان واکنش است.

منحنی‌های  $\ln(1/(1-x))$  بر حسب زمان در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که وابستگی  $\ln(1/(1-x))$  به زمان برای تمام واکنش‌های هموپلیمر شدن خطی است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، غلظت (درشت) رادیکال طی واکنش ثابت است و سرعت پلیمر شدن ( $R_p$ ) نیز با درجه اول غلظت مونومر متناسب است. از آن جا که مقادیر  $k_p$  برای هموپلیمر شدن استیرن و متیل متاکریلات در غیاب نانوخاک رس در دمای  $90^\circ\text{C}$  در مقالات به ترتیب برابر با  $900 [33]$  و  $1626 \text{ mol/s} [34]$  گزارش شده است، می‌توان غلظت حالت پایای رادیکال ( $[R^\bullet]$ ) برای واکنش‌های هموپلیمر شدن در غیاب نانوخاک رس را از شیب منحنی‌های مربوط در شکل ۲ جایی که شیب منحنی با  $k_p^{app}$  برابر است (معادله ۵) محاسبه کرد. برای

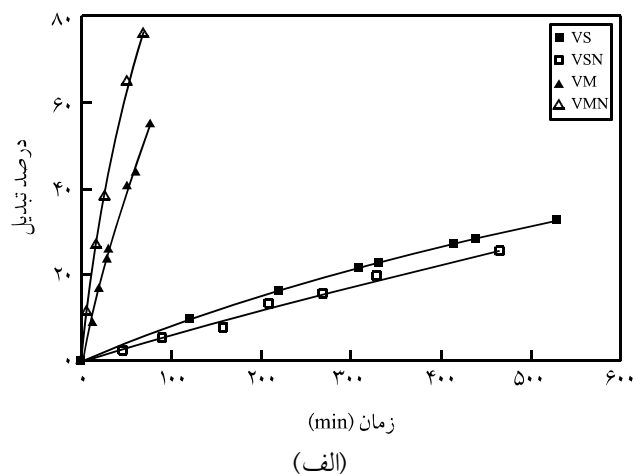
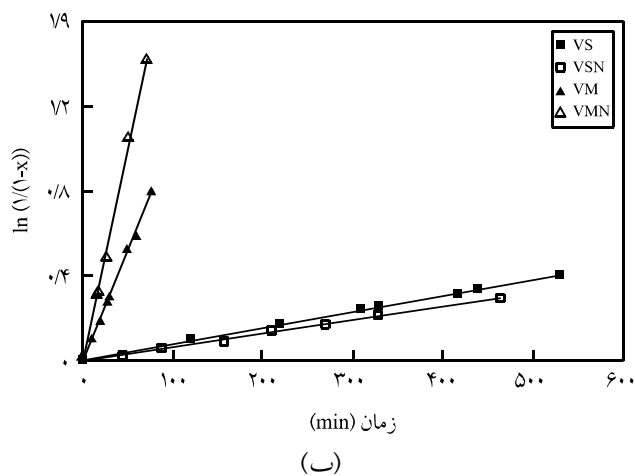


شکل ۱ - طیف  $^1\text{H}$  NMR تلومر پلی(وینیل استات)  $\alpha$  - تری کلرومتیل دار در تبدیل نهایی ۷۰/۶ درصد.

در این معادلات،  $I_i$  شدت پیک (های) ظاهر شده در محدوده جا به جایی شیمیایی بین  $i$  و  $z$  را نشان می‌دهد. عبارت  $[1 - (\text{Telomer}\%/100)]$  کسری از زنجیرها را نشان می‌دهد که با رادیکال به دست آمده از آغازگر شروع و به رشد خود ادامه داده‌اند. اعداد  $۸۶/۰۹$ ،  $۱۱۹/۳۸$  و  $۶۹/۱۰$  به ترتیب وزن‌های مولکولی وینیل استات، کلروفرم و جزء آغازگر وارد شده در زنجیر پلی وینیل استات را نشان می‌دهند.

از رنگ‌نگاری ژل تراوایی برای اندازه‌گیری  $\bar{M}_n$  و توزیع وزن مولکولی (شاخص چندتوزیعی، PDI) تلومر پلی(وینیل استات)  $\alpha$  - تری کلرومتیل دار استفاده شده است. نتایج به دست آمده از طیف‌سنجی  $^1\text{H}$  NMR و رنگ‌نگاری ژل تراوایی در جدول ۱ آمده است. تطابق خوبی بین  $\bar{M}_n, \text{GPC}$  و  $\bar{M}_n, \text{NMR}$  وجود داشت. لازم به ذکر است،  $\bar{M}_n$  محاسبه شده از طیف  $^1\text{H}$  NMR در محاسبات استفاده شده است. چون وزن مولکولی تلومر کم است، صحت  $\bar{M}_n$  محاسبه شده از طیف  $^1\text{H}$  NMR از  $\bar{M}_n$  محاسبه شده از GPC بیشتر است.

جدول ۱ نتایج به دست آمده از رنگ‌نگاری ژل تراوایی و  $^1\text{H}$  NMR کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی(وینیل استات) - قطعه - پلی(استیرن) و پلی(وینیل استات) - قطعه - پلی(متیل متاکریلات) را نشان می‌دهد. تطابق خوبی بین مقادیر تجربی و نظری وزن مولکولی متوسط عددی ( $\bar{M}_n$ ) وجود دارد. مقادیر  $\bar{M}_n$  تجربی به مقادیر نظری نزدیک هستند. لازم به ذکر است، چون مقدار تبدیل گزارش شده در جدول ۱ برای نمونه‌ها متفاوت است، مقایسه بین نتایج توزیع وزن مولکولی (PDI) با اندکی خطا همراه است. با این حال می‌توان توزیع وزن مولکولی کوپلیمرهای قطعه‌ای را با توزیع وزن مولکولی درشت‌آغازگر به خوبی مقایسه کرد. توزیع وزن مولکولی کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی(وینیل استات) - قطعه - پلی(استیرن) از توزیع وزن مولکولی درشت‌آغازگر (۷۸۳) باریک‌تر است



شکل ۲ - اثر نانوخاک رس بر: (الف) درصد تبدیل مونومر بر حسب زمان و (ب)  $\ln(1/(1-x))$  بر حسب زمان برای هموپلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم استیرین و متیل متاکریلات آغاز شده با درشت آغازگر پلی (وینیل استات)  $\alpha$  - تری کلرومتیل دار با نانوخاک رس و بدون آن در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  (کد نمونه ها طبق جدول ۱).

پلیمر شدن تحت تأثیر وجود نانوخاک رس قرار می گیرد. به تازگی هموپلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم اتیل آکریلات در مجاورت نانوخاک رس (Cloisite 30B) گزارش شده است. مشاهده شده است، سرعت هموپلیمر شدن اتیل آکریلات در مجاورت نانوخاک رس به مقدار قابل ملاحظه ای افزایش می یابد [۲۳].

علت سرعت زیاد و غیرمنتظره اما کنترل شده پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم اتیل آکریلات در مجاورت نانوخاک رس می تواند عوامل زیادی باشد. اثر تسریع کنندگی حلال های قطبی یا افزودنی های قطبی به ویژه آنها که گروه هیدروکسیل فعال دارند، مانند فنول، کربوکسیلیک اسید و آب، در پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم قبلاً گزارش شده است [۳۷-۴۲]. هم چنین گزارش شده است، بهبود در سرعت فعال سازی رادیکال و کاهش در سرعت ترکیب رادیکال روی هم رفته به پدیده مشاهده شده در این موارد منجر می شود. ایجاد کمپلکس فعال تر مس (I) - لیگانند با یون مقابل هالید به عنوان گونه های حدواسط در محیط قطبی در برابر کمپلکس دو هسته ای خنثی تشکیل شده در پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متداول نیز پیشنهاد شده است [۳۸].

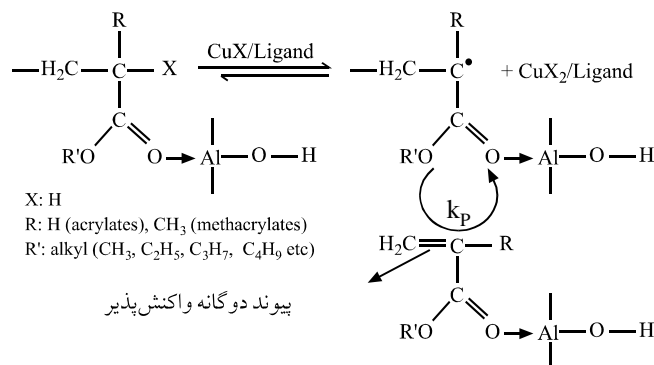
افزون بر این به تازگی گزارش شده است، سطح حاوی بار منفی می تواند کاتالیزورهای حاوی بار مثبت (یعنی یون های مس) را تغلیظ کند که به موجب آن، سرعت رشد زنجیر افزایش می یابد [۴۳]. می توان ساز و کار مشابهی را نیز در این پژوهش در نظر گرفت، جایی که نانوخاک رس، سطح حاوی بار منفی را فراهم می کند و گروه هیدروکسیل فعال (موجود در سطح نانوخاک رس و نیز در اصلاح کننده

هموپلیمر شدن متیل متاکریلات با نانوخاک رس و بدون آن به ترتیب  $3/352 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  و  $1/710 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  و برای هموپلیمر شدن استیرین با نانوخاک رس و بدون آن به ترتیب  $7/056 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$  و  $1/269 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$  به دست آمد. سپس، غلظت رادیکال  $[R^{\bullet}]$  برای هموپلیمر شدن استیرین و متیل متاکریلات در نبود نانوخاک رس به ترتیب  $1/41 \times 10^{-8}$  و  $7/05 \times 10^{-7} \text{mol/L}$  به دست آمد. نتایج نشان می دهد، غلظت رادیکال در هر دو مورد به اندازه کافی کم است و از این رو اختتام درشت رادیکال ها طی واکنش حداقل است [۳۵، ۳۶]. بنابراین، واکنش ها می توانند با ساز و کار زنده - کنترل شده تا تبدیل زیاد پیش روند.

با این حال، غلظت رادیکال در هموپلیمر شدن متیل متاکریلات به ویژه زمانی که واکنش در مجاورت نانوخاک رس انجام می شود، به مراتب بیشتر از غلظت رادیکال در هموپلیمر شدن استیرین است و در شرایط مشابه، نوع مونومر و نیز وجود نانوخاک رس بر تعادل پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم اثر می گذارد. نتایج مشابهی در مقالات گزارش شده است [۳۵، ۳۶]. بنابراین، اگر چه واکنش های اختتام در هر دو هموپلیمر شدن استیرین و متیل متاکریلات را می توان نادیده گرفت، اما برای هموپلیمر شدن متیل متاکریلات، اختتام درشت رادیکال ها تا حدی اتفاق می افتد. از این رو انتظار می رود، توزیع وزن مولکولی پلی (متیل متاکریلات) تشکیل شده در هموپلیمر شدن متیل متاکریلات پهن تر از توزیع وزن مولکولی پلی استیرین تشکیل شده در هموپلیمر شدن استیرین باشد [۳۵، ۳۶] (جدول ۱).

با توجه به شکل ۲ می توان مشاهده کرد در شرایط مشابه، سرعت





طرح ۲ - اثر نانو خاک رس بر ساز و کار پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم (متا) آکریلات‌ها.

استیرین (مونومری که قابلیت کوئوردینه شدن با بخش هیدروکسیل نانو خاک رس را ندارد) با پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم در مجاورت نانو خاک رس با استفاده از مولکول آغازگر کوچک متیل ۲- بروموپروپیونات هموپلیمر شده است [۲۳]. مشاهده شده است، وجود نانو خاک رس بر سرعت هموپلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم استیرین اثر نمی‌گذارد. با این حال، نتایج به دست آمده در این پژوهش که در شکل ۲ ارائه شده است، نشان می‌دهد سرعت هموپلیمر شدن استیرین در مجاورت نانو خاک رس و درشت‌آغازگر پلی(وینیل استات)  $\alpha$ -تری کلرومتیل دار اندکی کاهش می‌یابد.

برای این که اثر نانو خاک رس بر سرعت هموپلیمر شدن استیرین و متیل متاکریلات بیشتر روشن شود، اثر نوع مونومر (استیرین یا متیل متاکریلات) بر نفوذ (یا جاگیری) درشت‌آغازگر پلی(وینیل استات)  $\alpha$ -تری کلرومتیل دار بین لایه‌های خاک رس به کمک پراش پرتو X بررسی شده است. الگوهای پراش پرتو X نانو خاک رس خالص و (نانو) کامپوزیت‌های درشت‌آغازگر - خاک رس، پلی(وینیل استات) - قطعه - پلی استیرین - خاک رس و پلی(وینیل استات) - قطعه - پلی(متیل متاکریلات) - خاک رس در شکل ۳ نشان داده شده است. کامپوزیت‌های درشت‌آغازگر - نانو خاک رس به روش جاگیری در محلول (مونومر استیرین یا متیل متاکریلات به عنوان حلال) درشت‌آغازگر پلی(وینیل استات)  $\alpha$ -تری کلرومتیل دار بین لایه‌های نانو خاک رس تهیه شدند.

با بررسی شکل ۳ مشخص می‌شود، نفوذ زنجیرهای پلی(وینیل استات) بین لایه‌های خاک رس در محلول متیل متاکریلات مؤثرتر است، به طوری که به افزایش قابل ملاحظه فاصله basal ( $d_{001} = 37/84 \text{ nm}$ ) نانو خاک رس منجر می‌شود (شکل ۳ - ب). از آن جا که مونومر متیل متاکریلات می‌تواند با نانو خاک رس برهم کنش داشته باشد [۴۴، ۲۳]، مونومر کافی بین لایه‌های خاک رس برای اضافه شدن به (درشت) رادیکال‌های در حال رشدی که در بین لایه‌های نانو خاک رس

آن (مشخصه قطبی را به محیط واکنش القا می‌کند که در پی آن گونه‌های حد واسط یونی فعال ایجاد می‌شوند [۲۳].

اثر گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح نانو خاک رس و نیز در ساختار اصلاح کننده خاک رس [کاتیون آمونیوم چهارتایی (بیس هیدروکسی اتیل) متیل تالو] بر پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم اتیل آکریلات با جزییات بیشتری بررسی شده است [۲۳]. فقط افزایش جزیی در سرعت پلیمر شدن اتیل آکریلات مشاهده شده است که نشان می‌دهد افزایش قابل ملاحظه در سرعت پلیمر شدن اتیل آکریلات منحصرأبه واسطه ماهیت قطبی (گروه‌های هیدروکسیل) محیط نیست و ساز و کار دیگری باید طی پلیمر شدن اثر گذار باشد.

مطالعات انجام شده به کمک FTIR، NMR و DMTA نشان می‌دهد که برهم کنش مشخصی بین بخش هیدروکسیل (Al-O-H) نانو خاک رس و گروه کربونیل (C=O) گونه‌های غیرفعال وجود دارد. به واسطه این برهم کنش، پیوند کربن - هالوژن مجاور پیوند کربونیل استر فعال شده و غلظت زیادی از (درشت) رادیکال‌های فعال ایجاد می‌کنند (طرح ۲) [۲۳]. هم چنین، نانو خاک رس اضافه شده می‌تواند با گروه کربونیل مونومر (اتیل آکریلات) برهم کنش داشته باشد و چگالی الکترون را در پیوند دو گانه کربن - کربن مزدوج با گروه کربونیل کاهش دهد (طرح ۲). در این حالت، فعالیت مونومر افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، ثابت سرعت انتشار پلیمر شدن افزایش می‌یابد که به نوبه خود باعث افزایش سرعت پلیمر شدن می‌شود.

با در نظر گرفتن مشاهدات یاد شده درباره اتیل آکریلات انتظار می‌رود، هموپلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم آکریلات‌ها و متاکریلات‌ها در مجاورت نانو خاک رس مشابه با هموپلیمر شدن اتیل آکریلات در مجاورت نانو خاک رس باشد (این موضوع در این پژوهش با جزییات بیشتری بررسی شده است). بنابراین، ساز و کار عمومی پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم (متا) آکریلات‌ها در مجاورت نانو خاک رس را می‌توان به شکل طرح ۲ نشان داد.

با بررسی شکل ۲ می‌توان مشاهده کرد، سرعت هموپلیمر شدن متیل متاکریلات در مجاورت نانو خاک رس به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. این موضوع نشان می‌دهد، پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل متاکریلات در مجاورت نانو خاک رس از ساز و کار پیشنهاد شده در طرح ۲، پیروی می‌کند [۲۳].

در مقالات گزارش شده است، پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم مونومرهای متاکریلاتی (بوتیل متاکریلات و متیل متاکریلات) در مجاورت آلومینیم ایزوپروبوکسید (اسید لوئیس) تقویت می‌شود [۴۴]. افزایش در سرعت پلیمر شدن به شکل کوئوردینه شدن گروه کربوکسیل مونومر و آلومینیم اسید لوئیس توجیه شده است [۴۴، ۴۵].

رشد زنجیرهای پلی‌وینیل استات نفوذ کرده به داخل لایه‌های خاک رس نیز تا حدی کندتر است، چرا که غلظت مونومر استیرن در مجاورت درشت‌رادیکال‌های در حال رشدی که در بین لایه‌های خاک رس وجود دارند، کم است. در نتیجه، سرعت پلیمرشدن در مجاورت نانوخاک رس اندکی کاهش می‌یابد (شکل ۲).

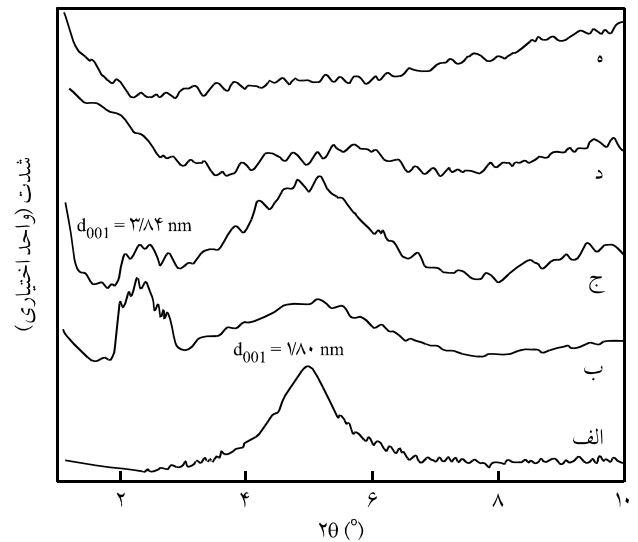
برای مشخص شدن اثر درشت‌آغازگر و نوع مونومر، ساختار و خواص گرمایی نانوکامپوزیت‌های کولیمر قطعه‌ای بر پایه پلی‌وینیل استات - خاک رس به ترتیب به وسیله میکروسکوپی الکترون عبوری و تجزیه گرموزن سنجی بررسی شده است. تصاویر به دست آمده از میکروسکوپی الکترون عبوری برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی در شکل ۴ نشان داده شده است.

ساختار غالب برای نانوکامپوزیت پلی‌وینیل استات - قطعه - پلی‌متیل متاکریلات) - خاک رس، ساختار ورقه‌ای بود، در حالی که نانوکامپوزیت پلی‌وینیل استات) - قطعه - پلی‌استیرن - خاک رس هر دو دارای ساختار لایه‌ای (stacking layer) به هم چسبیده (ساختار غالب) و ورقه‌ای بود. این مشاهدات که با نتایج الگوهای پراش پرتو X و داده‌های سینتیکی کاملاً مطابقت دارد، ساز و کار پیشنهادی در طرح ۲ و توضیحات داده شده در بخش قبلی را به شدت تایید می‌کند.

نانوکامپوزیت پلی‌وینیل استات) - قطعه - پلی‌استیرن - خاک رس، ساختار جزئی ورقه‌ای شده دارد (شکل‌های ۳ و ۴). زیرا، سیلیکات‌های لایه‌ای (نانوخاک رس) بدون این که پلیمر طی پلیمرشدن به داخل این لایه‌ها نفوذ کند به شکل تجمع باقی می‌مانند. از سوی دیگر، همپلیمرشدن متیل متاکریلات در مجاورت نانوخاک رس به نانوکامپوزیت‌های پلی‌وینیل استات) - قطعه - پلی‌متیل متاکریلات) - خاک رس با ساختار ورقه‌ای منجر شده است (شکل‌های ۳ و ۴).

به طور کلی، زمانی که خاک رس سازگاری یا برهم‌کنش خوبی با مونومر (نظیر متیل متاکریلات استفاده شده در این پژوهش) داشته باشد، لایه‌های خاک رس به مقدار قابل ملاحظه‌ای به وسیله مونومر متورم می‌شوند (یعنی لایه‌ها از هم فاصله می‌گیرند) [۴۶]. این امر نفوذ درشت‌آغازگر پلی‌وینیل استات) -  $\alpha$  - تری کلرومتیل دار را به داخل لایه‌های خاک رس و پلیمرشدن آسان می‌کند. در نتیجه، نانوکامپوزیت پلی‌وینیل استات) - قطعه - پلی‌متیل متاکریلات) - خاک رس با ساختار ورقه‌ای به دست می‌آید.

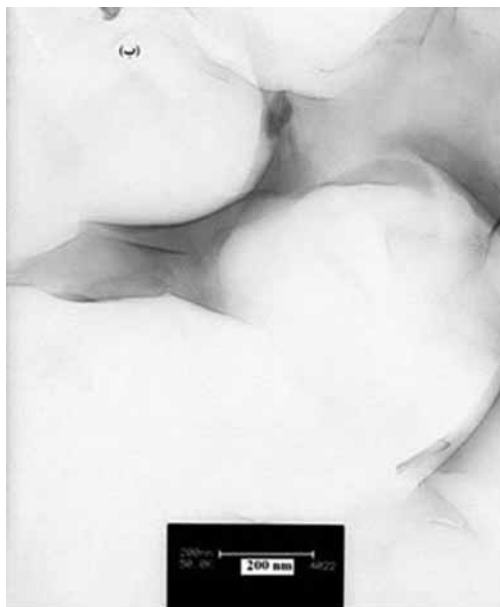
اثر نانوخاک رس بر تخریب گرمایی کولیمرها قطعه‌ای بر پایه پلی‌وینیل استات) در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد، پایداری گرمایی کولیمر قطعه‌ای پلی‌وینیل استات) - قطعه - پلی‌متیل متاکریلات) در مجاورت نانوخاک رس که ورقه‌ای شده است،



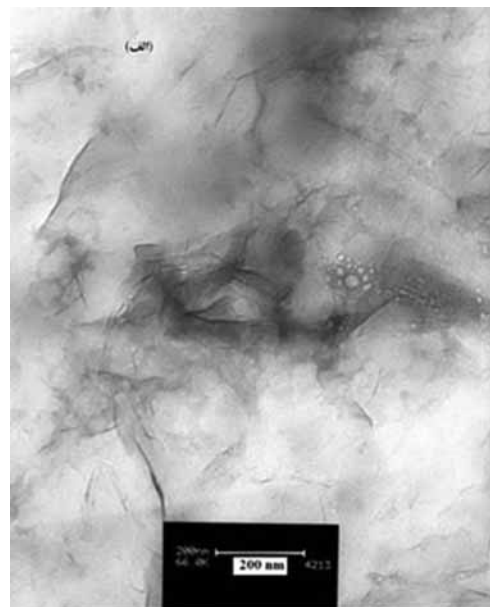
شکل ۳ - الگوهای پراش پرتو X (XRD): (الف) نانوخاک رس خالص کلوزیت 30B، (ب) نانوکامپوزیت‌های درشت‌آغازگر پلی‌وینیل استات)  $\alpha$  - تری کلرومتیل دار - خاک رس [به دست آمده از روش جاگیری در محلول متیل متاکریلات و (ج) در محلول استیرن]، (د) پلی‌وینیل استات) - قطعه - پلی‌استیرن - خاک رس (تبدیل ۲۵/۲ درصد) و (ه) پلی‌وینیل استات) - قطعه - پلی‌متیل متاکریلات) - خاک رس (تبدیل ۲۷/۰ درصد).

قرار گرفته‌اند، وجود دارد. مشاهدات مشابهی در مقالات گزارش شده است [۴۶] بدین ترتیب که اگر خاک رس سازگاری یا برهم‌کنش خوبی با مونومر داشته باشد، لایه‌های خاک رس به مقدار قابل ملاحظه‌ای به وسیله مونومر متورم می‌شود یا به عبارت دیگر، لایه‌ها به حد کافی از هم فاصله می‌گیرند.

با این حال، در محلول مونومر استیرن، فقط بخش کمی از درشت‌آغازگر بین لایه‌های خاک رس نفوذ می‌کند (شکل ۳ - ج). درشت‌آغازگر پلی‌وینیل استات)  $\alpha$  - تری کلرومتیل دار از راه برهم‌کنش بین گروه کربونیل پلی‌وینیل استات) و بخش هیدروکسیل (Al-O-H) نانوخاک رس و نیز سازگاری خوب بین درشت‌آغازگر و نانوخاک رس، به تنهایی می‌تواند نفوذ زنجیر پلی‌وینیل استات) را بین لایه‌های خاک رس تسهیل کند و از این رو حتی برای مونومری مثل استیرن که با نانوخاک رس برهم‌کنش و سازگاری خوبی ندارد، فاصله basal ( $d_{001}$ ) بخشی از خاک رس افزایش می‌یابد (شکل ۳ - ج). بنابراین از آنجا که نانوخاک رس سازگاری یا برهم‌کنش ضعیفی با مونومر استیرن در مقایسه با مونومر متیل متاکریلات دارد، متورم شدن لایه‌های خاک رس با مونومر استیرن قابل ملاحظه نیست.



(ب)

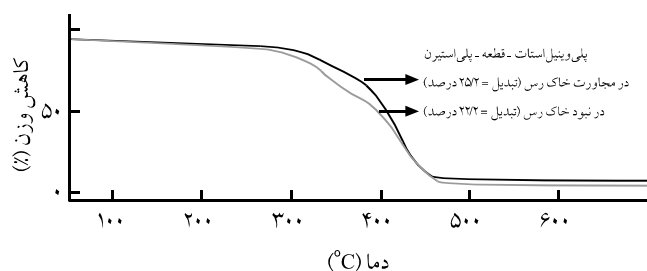


(الف)

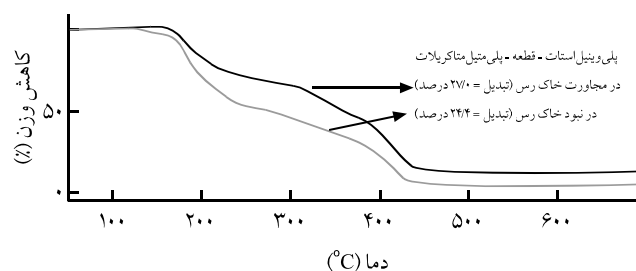
شکل ۴ - تصاویر میکروسکوپی الکترون عبوری: (الف) نانوکامپوزیت‌های پلی‌وینیل استات - قطعه - پلی‌استیرن - خاک رس (تبدیل ۲۵/۲ درصد) و (ب) پلی‌وینیل استات - قطعه - پلی‌متیل متاکریلات - خاک رس (تبدیل ۲۷/۰ درصد).

نسبت داد. نتایج تجزیه گرموزن سنجی که با داده‌های سینتیکی و نتایج پراش پرتو X و میکروسکوپی الکترون عبوری مطابقت دارد، مجدداً ساز و کار پیشنهادی در طرح ۲ را تأیید می‌کند. به طور خلاصه، پایداری گرمایی نمونه‌های نانوکامپوزیتی زمانی به طور قابل ملاحظه افزایش می‌یابد که ورقه‌ای شدن لایه‌های نانوخاک رس و توزیع یکنواخت آن در زمینه پلیمری اتفاق بیفتد و از طرف دیگر بین پلیمر و لایه‌های خاک رس برهم کنش قوی وجود داشته باشد.

به طور چشم‌گیری افزایش می‌یابد، در حالی که پایداری گرمایی کویلیمر قطعه‌ای پلی‌وینیل استات - قطعه - پلی‌استیرن چندان تحت تأثیر نانوخاک رس که به طور عمده به شکل لایه‌های به هم چسبیده در زمینه پلیمری توزیع می‌شود، قرار نمی‌گیرد. با این حال، اولین بخش از تخریب گرمایی که به تخریب قطعه پلی‌وینیل استات مربوط است، در مجاورت نانوخاک رس به دماهای بالاتر منتقل می‌شود. این افزایش در پایداری گرمایی را می‌توان به وجود برهم کنش قوی بین گروه‌های کربونیل پلی‌وینیل استات و گروه‌های هیدروکسیل نانوخاک رس



(ب)



(الف)

شکل ۵ - منحنی‌های تجزیه گرموزن سنجی کویلیمرهای قطعه‌ای تهیه شده با خاک رس و بدون آن: (الف) پلی‌وینیل استات - قطعه - پلی‌متیل متاکریلات و (ب) پلی‌وینیل استات - قطعه - پلی‌استیرن.

## نتیجه‌گیری

درشت‌آغازگر بین لایه‌های خاک رس نسبت داد، جایی که مونومر استیرین کافی وجود ندارد تا با درشت‌آغازگر واکنش دهد. از آن جا که سازگاری و برهم‌کنش استیرین با نانوخاک رس ضعیف است، این مونومر تمایلی به قرار گرفتن بین لایه‌های خاک رس را ندارد. نتایج پراش پرتو X، میکروسکوپی الکترون عبوری و تجزیه گرموزن سنجی، وجود برهم‌کنش میان گروه کربونیل (موجود در مونومر متیل متاکریلات و درشت‌آغازگر) و گروه هیدروکسیل نانوخاک رس را تأیید کرد. نانوکامپوزیت پلی‌(وینیل استات) - قطعه - پلی‌(متیل متاکریلات) ساختار ورقه‌ای داشت در حالی که نانوکامپوزیت پلی‌(وینیل استات) - قطعه - پلی‌استیرین دارای هر دو ساختار لایه‌های به هم چسبیده (ساختار عمده) و ورقه‌ای بود. نتایج تجزیه گرموزن سنجی نشان می‌دهد، زمانی که لایه‌های خاک رس از هم باز شده و در زمینه پلیمری توزیع شوند، پایداری گرمایی نانوکامپوزیت پلیمر - خاک رس در مقایسه با پلیمر خالص به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد.

## قدردانی

از دانشگاه تربیت مدرس، ستاد ویژه توسعه فناوری نانو و قطب مهندسی شیمی ایران به دلیل حمایت مالی از این طرح قدردانی می‌شود.

## مراجع

- Kamigaito M., Ando T., and Sawamoto M., Metal-catalyzed Living Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, **101**, 3689-3745, 2001.
- Matyjaszewski K. and Xia J., Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, **101**, 2921-2990, 2001.
- Braunecker W. A. and Matyjaszewski K., Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93-146, 2007.
- Guillaneuf Y., Gimes D., Marque S.R.A., Astolfi P., Greci L., Tordo P., and Bertin D., First Effective Nitroxide-Mediated Polymerization of Methyl Methacrylate, *Macromolecules*, **40**, 3108-3114, 2007.
- Xia J., Paik H.J., and Matyjaszewski K., Polymerization of Vinyl Acetate Promoted by Iron Complexes, *Macromolecules*, **32**, 8310-8314, 1999.
- Bryaskova R., Detrembleur C., Debuigne A., and Jerome R., Cobalt-Mediated Radical Polymerization (CMRP) of Vinyl Acetate Initiated by Redox Systems: Toward the Scale-Up of CMRP, *Macromolecules*, **39**, 8263-8268, 2006.
- Bryaskova R., Willet N., Debuigne A., Jerome R., and Detrembleur C., Synthesis of Poly(vinyl acetate)-*b*-Polystyrene and Poly(vinyl alcohol)-*b*-Polystyrene Copolymers by Cobalt-Mediated Radical Polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 81-89, 2007.
- Semsarzadeh M.A. and Rostami Daronkola M.R., Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Acrylate with PVAc-CCl<sub>3</sub> Macroinitiator and a novel Synthesis of Block Terpolymers of PVAc-*b*-Poly(MA-co-MMA), *Iran. Polym. J.*, **15**, 829-839, 2006.
- Li H., Zhang Y.M., and Liu Y.G., Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated with a Macroinitiator of Poly(vinyl acetate), *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 1089-1094, 2006.
- Semsarzadeh M.A. and Rostami Daronkola M.R., <sup>1</sup>H NMR Studies of the Molecular Structure of PVAc-*b*-(MA-co-MMA) Block Terpolymer in Atom Transfer Radical Copolymerization Reaction, *Iran. Polym. J.*, **16**, 47-56, 2007.
- Paik H.J., Teodorescu M., Xia J., and Matyjaszewski K., Block Copolymerizations of Vinyl Acetate by Combination of Con-

- ventional and Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, **32**, 7023-7031, 1999.
12. Li G.H. and Cho C.G., Synthesis and Micellar Behavior of Poly(vinylalcohol-*b*-styrene) Copolymers Containing PVA Blocks with Different Syndiotacticity, *Colloid Polym. Sci.*, **283**, 946-953, 2005.
  13. Li G.H., Chang H.L., Lee Y.M., and Cho C.G., Preparation of Poly(vinyl phosphate-*b*-styrene) Copolymers and Its Blend with PPO as Proton Exchange Membrane for DMFC Applications, *Solid State Ionics*, **177**, 1083-1090, 2006.
  14. Di J. and Sogah D.Y., Intergallery Living Polymerization Using Silicate-Anchored Photoiniferter. A Versatile Preparatory Method for Exfoliated Silicate Nanocomposites, *Macromolecules*, **39**, 1020-1028, 2006.
  15. Di J. and Sogah D.Y., Exfoliated Block Copolymer/Silicate Nanocomposites by One-Pot, One-Step In-Situ Living Polymerization from Silicate-Anchored Multifunctional Initiator, *Macromolecules*, **39**, 5052-5057, 2006.
  16. Bottcher H., Hallensleben M.L., Nuss S., Wurm H., Bauer J., and Behrens P., Organic/Inorganic Hybrids by Living/Controlled ATRP Grafting from Layered Silicates, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1351-1354, 2002.
  17. Wheeler P.A., Wang J., and Mathias L.J., Poly(methyl methacrylate)/Laponite Nanocomposites: Exploring Covalent and Ionic Clay Modifications, *Chem. Mater.*, **18**, 3937-3945, 2006.
  18. Qiu L., Chen W., and Qu B., Exfoliation of Layered Double Hydroxide in Polystyrene by In-Situ Atom Transfer Radical Polymerization Using Initiator-Modified Precursor, *Colloid Polym. Sci.*, **283**, 1241-1245, 2005.
  19. Zhao H., Argoti S.D., Farrel B.P., and Shipp D.A., Polymer-Silicate Nanocomposites Produced by In Situ Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 916-924, 2004.
  20. Zhao H., Farrel B.P., and Shipp D.A., Nanopatterns of Poly(styrene-*b*-butyl acrylate) Block Copolymer Brushes on the Surfaces of Exfoliated and Intercalated Clay Layers, *Polymer*, **45**, 4473-4481, 2004.
  21. Li C.P., Huang C.M., Hsieh M.T., and Wei K.H., Properties of Covalently Bonded Layered-Silicate/Polystyrene Nanocomposites Synthesized via Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 534-542, 2005.
  22. Datta H., Singha N.K., and Bhowmick A.K., Structure and Properties of Tailor-Made Poly(ethyl acrylate)/Clay Nanocomposites Prepared by In Situ Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 2398-2407, 2008.
  23. Datta H., Singha N.K., and Bhowmick A.K., 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.
  24. Alexandre M. and Dubois P., Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials, *Mater. Sci. Eng.*, **R28**, 1-63, 2000.
  25. Ray S.S. and Okamoto M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539-1641, 2003.
  26. Destarac M., Pees B., and Boutevin B., Radical Telomerization of Vinyl Acetate with chloroform. Application to the Synthesis of Poly(vinyl acetate)-*b*-Polystyrene Copolymers by Consecutive Telomerization and Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1189-1199, 2000.
  27. Semsarzadeh M.A., Mirzaei A., Vasheghani-Farahani E., and Nekoomanesh Haghghi M., Atom Transfer Radical Polymerization of (meth)Acrylates and their Novel Block Copolymers with Vinyl Acetate, *Eur. Polym. J.*, **39**, 2193-2201, 2003.
  28. Semsarzadeh M.A. and Mirzaei A., Telomerization of Vinyl Acetate in Chloroform and Block Copolymerization of Vinyl Acetate and Methyl Acrylate via Atom Transfer Radical Polymerization, *Iran. Polym. J.*, **12**, 67-75, 2003.
  29. Paik H.J., Teodorescu M., Xia J., and Matyjaszewski K., Block Copolymerizations of Vinyl Acetate by Combination of Conventional and Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, **32**, 7023-7031, 1999.
  30. Semsarzadeh M.A., Rostami Daronkola M.R., and Abdollahi M., Kinetic Study of Atom Transfer Radical Copolymerization of Methyl Acrylate and Methyl Methacrylate Initiated with Poly(vinyl acetate) Macroinitiator, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **44**, 953-961, 2007.
  31. Semsarzadeh M.A. and Abdollahi M., Kinetic Study of Atom Transfer Radical Homo- and Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Initiated with Trichloromethyl-Terminated Poly(vinyl acetate) Macroinitiator, *Polymer*, **49**, 3060-3069,

- 2008.
32. 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  $\text{CCl}_3$ -Terminated Poly(vinyl acetate) Macroinitiator, *Eur. Polym. J.*, **45**, 985-995, 2009.
  33. Buback M., Gilbert R.G., Hutchinson R.A., Klumperman B., Kuchta F.D., Manders B.G., O'Driscoll K.F., Russel G.T., and Schweer J., Critically Evaluated Rate Coefficients for Free-Radical Polymerization, 1. Propagation Rate Coefficient for Styrene, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 3267-3280, 1995.
  34. Beuermann S., Buback M., Davis T.P., Gilbert R.G., Hutchinson R.A., Olaj O.F., Russel G.T., Schweer J., and Van Herk A.M., Critically Evaluated Rate Coefficients for Free-Radical Polymerization, 2. Propagation Rate Coefficients for Methyl Methacrylate, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 1545-1560, 1997.
  35. Matyjaszewski K., Patten T.E., and Xia J., Controlled/Living Radical Polymerization. Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 674-680, 1997.
  36. Zhu S. and Yan D., Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Catalyzed by  $\text{FeCl}_2$ /Iminodiacetic Acid, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 4308-4314, 2000.
  37. Wang X.S., Luo N., and Ying S.K., Controlled/Living Polymerization of MMA Promoted by Heterogeneous Initiation System (EPN-X-CuX-bpy), *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 1255-1263, 1999.
  38. Matyjaszewski K., Nakagawa Y., and Jasieczek C.B., Polymerization of n-Butyl Acrylate by Atom Transfer Radical Polymerization. Remarkable Effect of Ethylene Carbonate and other Solvents, *Macromolecules*, **31**, 1535-1541, 1998.
  39. Wang X.S. and Armes S.P., Facile Atom Transfer Radical Polymerization of Methoxy-Capped Oligo(ethylene glycol) Methacrylate in Aqueous Media at Ambient Temperature, *Macromolecules*, **33**, 6640-6647, 2000.
  40. Chatterjee U., Jewrajka S.K., and Mandal B.M., The Beneficial Effect of Small Amount of Water in the Ambient Temperature Atom Transfer Radical Homo and Block Copolymerization of Methacrylates, *Polymer*, **46**, 1575-1582, 2005.
  41. Haddleton D.M., Heming A.M., Kukulji D., Duncalf D.J., and Shooter A.J., Atom Transfer Polymerization of Methyl Methacrylate. Effect of Acids and Effect with 2-Bromo-2-Methylpropionic Acid Initiation, *Macromolecules*, **31**, 2016-2018, 1998.
  42. Haddleton D.M., Clark A.J., Crossman M.C., Duncalf D.J., Heming A.M., Morsely S.R. and Shooter A.J., Atom Transfer Radical Polymerisation (ATRP) of Methyl Methacrylate in the Presence of Radical Inhibitors, *Chem. Commun.*, **13**, 1173-1174, 1997.
  43. Kizhakkedathu J.N. and Brooks D.E., Synthesis of Poly(N,N-dimethylacrylamide) Brushes from Charged Polymeric Surfaces by Aqueous ATRP: Effect of Surface Initiator Concentration, *Macromolecules*, **36**, 591-598, 2003.
  44. Guo J., Han Z., and Wu P., A New Complex Catalytic System  $\text{CuX/bPy/Al(OR)}_3$  for Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Mol. Catal., Part A: Chem.*, **159**, 77-83, 2000.
  45. Lutz J.F., Kirci B., and Matyjaszewski K., Synthesis of Well-defined Alternating Copolymers by Controlled/Living Radical Polymerization in the Presence of Lewis Acids, *Macromolecules*, **36**, 3136-3145, 2003.
  46. Pluart L., Duchet J., Sautereau H., Halley P., and Gerard J.F., Rheological Properties of Organoclay Suspensions in Epoxy Network Precursors, *Appl. Clay Sci.*, **25**, 207-219, 2004.