

Synthesis of Poly(styrene-*co*-butyl acrylate)/Clay Nanocomposite via In Situ AGET ATRP

L. Ahmadian-Alam¹, V. Haddadi-Asl^{2*}, H. Roghani-Mamaqani², L. Hatami¹, and M. Salami-Kalajahi²

1. Department of Chemistry, 2. Department of Polymer Engineering and Color Technology;
Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received 27 December 2010, accepted 14 Jun 2011

ABSTRACT

Poly(styrene-*co*-butyl acrylate)/clay nanocomposites were synthesized via in situ atom transfer radical polymerization using activators generated by electron transfer in the presence of a montmorillonite ion-exchanged with mixed surfactants of dodecyl trimethyl ammonium bromide and vinyl trimethyl ammonium chloride. The living nature of polymerization is confirmed by occurrence of narrow molecular weight distribution of the nanocomposites in which copolymers with polydispersity index of about 1.13-1.15 were obtained. Partial exfoliation of clay layers in the copolymer matrix was demonstrated by XRD patterns and further studies of TEM images. Thermogravimetric analysis (TGA) results demonstrated a slight increase in the thermal stability of nanocomposites in comparison with the neat copolymer. DSC results indicated a decrease in the glass transition temperature (T_g) of nanocomposites by the addition of clay content which are attributed to low molecular weights of the copolymers and weaker interactions between polymer chains. The chemical structure and composition of copolymers was identified by ¹H NMR analysis

Key Words:

nanocomposite,
poly (styrene-*co*-butyl
acrylate),
in situ ATRP,
activator generated by
electron transfer,
nanoclay

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: haddadi@aut.ac.ir

سنتز نانوکامپوزیت پلی(استیرن-کو-بوتیل آکریلات) - خاکرس به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم درجا با استفاده از فعال‌کننده تولید شده با انتقال الکترون

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و چهارم، شماره ۲،
صفحه ۱۱۲-۱۰۱، ۱۳۹۰
ISSN: 1016-3255

لیلا احمدیان علم^۱، وحید حدادی اصل^{۲*}، حسین روغنی ممقانی^۲، لیلا حاتمی^۱، مهدی سلامی کلجاهی^۲

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، صندوق پستی ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳
۱- گروه مستقل شیمی، ۲- دانشکده مهندسی پلیمر و تکنولوژی رنگ

دریافت: ۸۹/۱۰/۶، پذیرش: ۹۰/۳/۲۴

چکیده

نانوکامپوزیت پلی(استیرن-کو-بوتیل آکریلات)-خاکرس به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم درجا با استفاده از فعال‌کننده تولید شده با انتقال الکترون در مجاورت خاکرس اصلاح‌شده با نسبت مولی برابر از دو ماده فعال سطحی دودسیل‌تری‌متیل‌آمونوم‌برمید و وینیل‌بنزیل‌تری‌متیل‌آمونوم‌کلرید سنتز شد. ماهیت زنده پلیمرشدن با توزیع وزن مولکولی باریک و شاخص پراکندگی در محدوده ۱/۱۵-۱/۱۳ تأیید شد. وجود ساختارهای بین‌لایه‌ای و ورقه‌ای در پلیمر زمینه با الگوهای پراش پرتو X (XRD) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مشاهده شد. نتایج به‌دست‌آمده از گرماوزن‌سنجی، پایداری گرمایی جزئی را برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی نسبت به کوپلیمر خالص نشان داد. نتایج به‌دست‌آمده از گرماسنجی پویشی تقاضای کاهش دمای انتقال شیشه‌ای با افزایش خاک رس را برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی نشان داد. کاهش وزن مولکولی نانوکامپوزیت‌ها و تضعیف برهم‌کنش‌های بین زنجیرها از جمله دلایل این کاهش به شمار می‌آیند. ساختار شیمیایی کوپلیمر حاصل با طیف‌سنج رزونانس مغناطیس هسته‌ای هیدروژن تأیید و ترکیب کوپلیمر نیز مشخص شد.

واژه‌های کلیدی

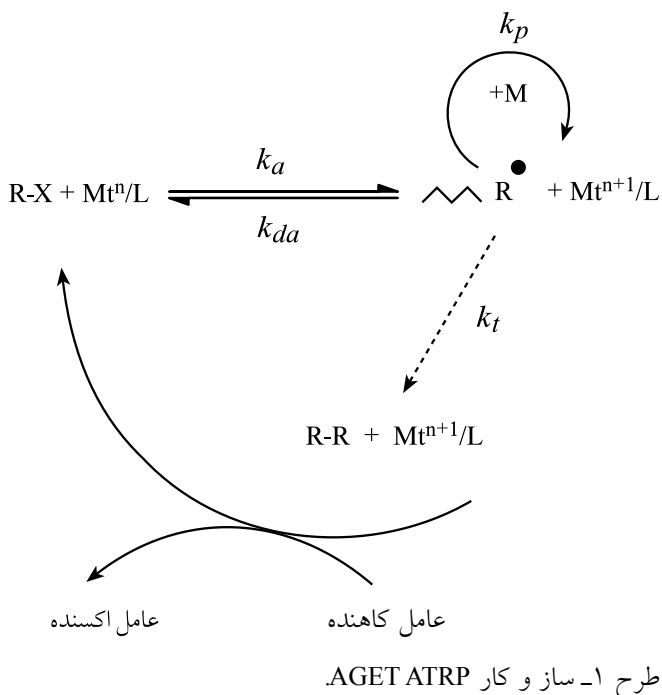
نانوکامپوزیت،
پلی(استیرن-کو-بوتیل آکریلات)،
پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم
درجا، فعال‌کننده
تولیدشده با انتقال الکترون،
خاک رس

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

اساسی این روش به شمار می‌آید [۹]. از این رو، به منظور ارایه راه حلی برای رفع مشکلات موجود در روش مزبور، سامانه‌های شروع متعددی از جمله شروع معکوس (revers)، فعال‌کننده‌های تولید شده با انتقال الکترون (AGET)، تولید مجدد فعال‌کننده‌ها با انتقال الکترون (ARGET) و سامانه‌های کاتالیزوری دوفلزی و هیبریدی طراحی شده‌اند. در سال‌های اخیر، روش AGET بیش از سایر سامانه‌های شروع مورد توجه قرار گرفته است.

در این روش، کنترل پلیمر شدن از راه تعادل دینامیکی بین غلظت‌های زیاد مراکز غیرفعال و غلظت‌های کم مراکز فعال با انتقال یک اتم یا گروه حاصل می‌شود (طرح ۱). در روش AGET، فلز واسطه در حالت اکسایش کم (Mt^n) به همراه لیگاند کمپلکس کننده (L) در اثر افزودن عامل کاهنده به کمپلکس هالیدی فلزی مشابه در حالت اکسایش زیاد ($Mt^{n+1}X/L$) تولید می‌شود. کمپلکس فلز واسطه (Mt^n/L) مسئول شکست همسان پیوند شروع‌کننده آلکیل هالید (X-R) است که کمپلکس هالید فلزی مشابه با حالت اکسایش بالاتر و رادیکال آلی $R\bullet$ (با ثابت سرعت k_a) را تشکیل می‌دهد. $R\bullet$ می‌تواند با مونومرها (استیرن و بوتیل اکریلات) رشد کند (k_p) یا مانند پلیمر شدن رادیکال آزاد معمولی از راه تسهیم نامتناسب یا جفت شدن خاتمه یابد (k_t) یا به طور عکس در موازنه با $Mt^{n+1}X/L$ برای تشکیل زنجیر پلیمری غیرفعال با سر هالیدی غیرفعال شود (k_{da}). بنابراین، رشد پلیمرها ضمن یک واکنش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم با تکرار چرخه فعال‌سازی - غیرفعال‌سازی انجام می‌شود.



نانوفناوری در دهه‌های اخیر به عنوان یکی از موضوعات مطرح در بسیاری از زمینه‌های پژوهشی سهم قابل توجهی در رشد بسیاری از علوم دارد. از این رو، پژوهشگران علوم پلیمر نیز به این حیطه از علم توجه بسیاری نشان داده‌اند. مطالعات و پژوهش‌های گسترده‌ای توسط پژوهشگران متعدد به منظور دست‌یافتن و ارایه روش‌های مؤثر برای بهبود خواص پلیمرها انجام شده است که در این بین افزودن مقادیر کمی از خاک رس به پلیمر زمینه روش مؤثری برای دست‌یابی به هدف مورد نظر به شمار می‌آید [۱،۲].

با افزایش خاک رس به پلیمر زمینه 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 خواص نظیر پایداری ابعادی و سختی سطح مشاهده شده است [۳]. در بین نانوپرکننده‌هایی که تاکنون به کار برده شده است، مونت‌موریلونیت به علت ظرفیت زیاد تبادل کاتیون، واکنش‌پذیری سطح، خواص جذب، سطح منظر زیاد، سازگاری با محیط و فراوانی طبیعی بیشترین کاربرد را در تهیه نانوکامپوزیت‌ها یافته است [۴،۵]. ماهیت آب‌دوست خاک رس و ماهیت آب‌گریز پلیمرها، مانع پراکندگی مناسب خاک رس در پلیمر زمینه می‌شود. از این رو، اصلاح شیمیایی سطح نانوصفحات خاک رس با مواد فعال سطحی به منظور سازگاری خاک رس با پلیمر زمینه ضروری به نظر می‌رسد [۶،۷]. این مواد فعال سطحی، ساختار شیمیایی نانوکامپوزیت‌ها، درجه برهم‌کنش مونومرها با صفحات خاک رس، قابلیت کوپلیمر شدن با انواع مونومرها و در نهایت شکل‌شناسی و خواص نهایی نانوکامپوزیت‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهند [۸].

از دهه‌های گذشته تدابیر متعددی برای انجام پلیمر شدن رادیکالی در شرایط کنترل شده انجام شده است. پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده - زنده روش سنتزی کارآمدی برای تهیه پلیمرهای با ساختار مولکولی مشخص، وزن مولکولی از پیش معین و با شاخص پراکندگی باریک است. این روش به علت کنترل عاملیت گروه‌های انتهایی (عاملیت انتهایی زنجیر یا عاملیت در طول زنجیر) کاربرد گسترده‌ای برای سنتز پلیمرهای با معماری پیچیده مانند پلیمرهای قطعه‌ای و ستاره‌ای پیدا کرده است.

از میان روش‌های رادیکالی زنده، پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) بیش از سایر روش‌های پلیمر شدن رادیکالی زنده مورد توجه قرار گرفته است. اما، کاربرد مقادیر زیاد کاتالیزور در این سامانه و سمیت بیشتر فلزات واسطه به کار رفته از جمله مشکلات

آلومینا برای حذف بازدارنده‌های احتمالی عبور داده شدند. برمید مس (II) (CuBr_2 , ۹۸٪) به عنوان فلز مرکزی کاتالیزور، اتیل آلفا برموایزوبوتیرات به عنوان آغازگر (EBiB , ۹۷٪) و پنتامیل دی‌اتیلن تری‌آمین به عنوان لیگاند کاتالیزور (PMDETA , ۹۹٪) پس از خالص‌سازی با روش تقطیر استفاده شدند. ۲- اتیل هگزانات قلع (II) به عنوان عامل کاهنده (Sn(EH)_2 , ۹۹٪) و آنیسول به عنوان حلال (۹۹٪) محصول Aldrich، دودسیل تری‌متیل آمونیوم برمید (DDTMAB , Merck, ۹۷٪) و وینیل بنزیل تری‌متیل آمونیوم کلرید (VBTMAC , Fluka, ۹۸٪) به عنوان عوامل اصلاح‌کننده نیز بدون عملیات خالص‌سازی خاصی استفاده شدند. مونت موریلونیت (Southern clay) با ظرفیت تبادل کاتیون ۹۲/۱۰۰ پس از اصلاح به عنوان نانوپرکننده استفاده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

اصلاح خاک رس

خاک رس به منظور سازگاری با پلیمر زمینه با استفاده از روش تبادل یون اصلاح شد. به همین منظور حدود ۱ g خاک رس برای متورم شدن فضای بین‌لایه با آب مقطر به مدت ۲۴ h هم زده شد. محلول‌های از ۰/۱۸۴ g دودسیل تری‌متیل آمونیوم برمید و ۰/۱۲۷ g وینیل بنزیل تری‌متیل آمونیوم کلرید حل شده در مقادیری آب مقطر تهیه و به آرامی در مدت ۱۰ min به مخلوط آب و خاک رس اضافه شد. این مخلوط به مدت ۲۴ h دیگر هم زده شد. سپس، مخلوط مورد نظر صاف و چند مرتبه به منظور زدایش کامل یون‌های برمید و کلرید با آب مقطر شست و شو داده شد. در فواصل شست و شو چند قطره از محلول زیرصافی با نیترات نقره ۰/۱ M آزمایش شد. شست و شوی نمونه زمانی متوقف شد که دیگر هیچ رسوبی با اضافه کردن نیترات نقره به محلول زیر صافی مشاهده نشد. محتویات روی کاغذ صافی برای حذف کامل آب در گرم‌خانه 50°C قرار داده شد. مقدار مواد فعال سطحی به کار برده شده برای اصلاح خاک رس از معادله (۱) محاسبه شده است [۱۵]:

$$\frac{92}{100} \times A \times 1.3 = \frac{X}{M_w} \times 1 \times 1000 \quad (1)$$

در این معادله، ۰/۹۲ ظرفیت تبادل کاتیون خاک رس، A مقدار خاک رس برحسب گرم، X مقدار عامل فعال سطحی، M_w وزن مولکولی عامل فعال سطحی و ۱/۳ مقادیر اضافی مواد فعال سطحی به کار برده شده است. ساختار شیمیایی مواد فعال سطحی و خاک رس اصلاح شده در طرح ۲ نشان داده شده است.

با توجه به مراجع مرتبط، Datta و همکاران نانوکامپوزیت پلی‌اتیل آکریلات - خاک رس را با روش ATRP سنتز کرده و اثر افزایش نانولایه‌های خاک رس و نیز افزایش زمان تورم نانولایه‌ها با مونومر اتیل آکریلات را بر وزن مولکولی زنجیرهای پلیمری نانوکامپوزیت حاصل بررسی کرده‌اند [۱۰]. Zaho و همکاران با روش ATRP نانوکامپوزیتی از کوپلیمر قطعه‌ای (استیرن- بوتیل آکریلات) در مجاورت نانولایه‌های خاک رس اصلاح‌شده سنتز و ساختار نانوکامپوزیت حاصل را بررسی کردند [۱۱].

Samakande و همکاران نانوکامپوزیت پلی(استیرن-کو-بوتیل آکریلات) را با روش پلیمرشدن انتقال زنجیر افزایش جدایشی برگشت پذیر (RAFT) در سامانه ریزامولسیون سنتز و خواص گرمایی نانوکامپوزیت و ساختار آن را بررسی کردند [۱۲]. Bombalski و همکاران هیبرید آلی- معدنی از پلی‌بوتیل آکریلات - سیلیکا، با استفاده از سیلیکای اصلاح‌شده با عواملی در نقش شروع‌کننده با روش اتصال در سامانه توده به روش ATRP نرمال و در سامانه ریزامولسیون با روش ATRP AGET سنتز و پارامترهایی مانند درصد تبدیل مونومر و سرعت پلیمرشدن را در هر دو سامانه توده و ریزامولسیون با هم مقایسه کردند [۱۳].

Min و همکاران هموپلیمر استیرن در سامانه توده و هموپلیمر بوتیل آکریلات در سامانه ریزامولسیون را به روش ATRP AGET در مجاورت هوا سنتز کردند [۱۴]. با توجه به مطالعات انجام شده، تاکنون سنتز نانوکامپوزیت پلی(استیرن-کو- بوتیل آکریلات)-خاک رس به روش ATRP AGET گزارش نشده است.

در کار حاضر، نانوکامپوزیت پلی(استیرن-کو- بوتیل آکریلات)-خاک رس با روش ATRP AGET درجا در محلول سنتز شد. در این روش نانولایه‌های خاک رس اصلاح‌شده با نسبت مولی برابر از دو ماده فعال سطحی دو دسیل تری‌متیل آمونیوم برمید و وینیل بنزیل تری‌متیل آمونیوم کلرید به کار برده شد. دودسیل تری‌متیل آمونیوم برمید برای افزایش فاصله بین صفحات و تسهیل نفوذ مونومر به فضای بین لایه‌ها پیش از پلیمرشدن و وینیل بنزیل تری‌متیل آمونیوم کلرید با قابلیت پلیمرشدن با مونومر به عنوان محرک ثانویه برای نزدیک شدن به ساختار ورقه‌ای در تهیه نانوکامپوزیت مربوط به کار برده شده است.

تجربی

مواد

استیرن و بوتیل آکریلات به عنوان مونومر (۹۸٪) از ستون پرشده با

شناسایی

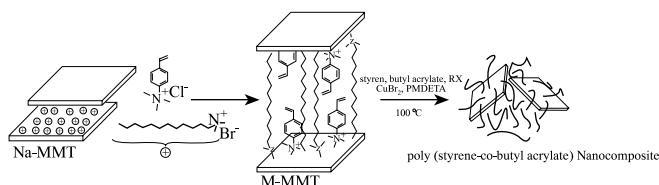
طیف FTIR با استفاده از دستگاه طیف نوری Bomem در محدوده طول موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ به دست آمد. به طور متوسط برای هر نمونه حداقل ۸ مرتبه پوشش انجام شد. نمونه‌ها برای آزمایش مزبور با استفاده از پخش شدن پودر نانوکامپوزیت یا پلیمر در قرص KBr و سپس قرار گرفتن زیر فشار 0.1 tor حاصل شدند.

الگوهای پراش پرتو X (XRD) خاک رس، پلی(استیرن-کو-بوتیل آکریلات) و نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از دستگاه (Philips, Japan) XRD در محدوده زاویه $2-12^\circ$ درجه و با استفاده از پرتو X با طول موج 0.15406 nm در دمای محیط به دست آمدند. ولتاژ و جریان دستگاه به ترتیب برابر با 40 kV و 30 mA تنظیم شد. نوع پراش سنج PW 1840 و زمان به ازای هر مرحله 0.2 s بود.

مقاومت دمایی و دمایی تخریب نمونه‌های نانوکامپوزیتی و پلیمری با استفاده از دستگاه تجزیه مقاومت گرمایی (Polymer Laboratories, TGA 1000, UK) PLA محدود دمای کاربردی از دمای محیط تا 600°C بود. سرعت گرمادهی برابر با $10^\circ\text{C}/\text{min}$ و اندازه‌گیری‌ها زیر جو نیتروژن انجام شد. مقدار 10 mg از نمونه استفاده شد. مقدار تبدیل مونومر با انعکاس کل تضعیف‌شده تبدیل فوریه زیرقرمز معین شد. متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی کوپلیمرها و توزیع آن با روش رنگ نگاری ژل‌تراوایی (GPC, Waters 2000) با آشکارساز بر اساس شاخص شکست اندازه‌گیری شد. ستون‌های مورد استفاده به طور متوالی به هم وصل شدند ($\text{PLGel } 10 \mu\text{m}, 500\text{\AA}, 1000\text{\AA}, 10000\text{\AA}$). ماده مرجع پلی‌استیرن استاندارد بود و از حلال تتراهیدروفوران با سرعت جریان $1 \text{ mL}/\text{min}$ استفاده شد.

توزیع نانوصفحات خاک رس در زمینه پلیمری با استفاده از میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM, Philips EM 120) که با ولتاژ شتاب داده شده 80 kV کار می‌کرد، مشاهده شد. نمونه نانوکامپوزیت با ضخامت 100 nm ، به وسیله دستگاه Ultramicrotome مدل OMU 3 تهیه شد. برای بررسی اثر نانوصفحات خاک رس بر دمای انتقال شیشه‌ای نانوکامپوزیت‌های حاصل از گرماسنج پوششی تفاضلی NETZSCH DSC 200 F3 (Netzsch Co., Selb/Bavaria, Germany) با سرعت گرمادهی برابر با $10^\circ\text{C}/\text{min}$ زیر جو نیتروژن استفاده شد. محدوده دمای کاربردی از دمای محیط تا 150°C متغیر بود. 5 mg از نمونه در ظروف آلومینیمی ویژه قرار داده شد. کالیبره کردن دستگاه با استانداردهای ایندیم و روی انجام شد.

ترکیب کوپلیمر و تبدیل جزئی هر یک از مونومرها با روش طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ($^1\text{H NMR}$) برای نمونه



طرح ۲- اصلاح سطح خاک رس با مواد فعال سطحی و تهیه نانوکامپوزیت پلی(استیرن-کو-بوتیل آکریلات)- خاک رس.

سنتز نانوکامپوزیت پلی(استیرن-کو-بوتیل آکریلات)- خاک رس

ابتدا مقادیر دلخواه خاک رس (۱، ۲ و ۳ درصد وزنی نسبت به مونومرها) که با $32/19 \text{ mL}$ استیرن (0.28 mol) و $17/20 \text{ mL}$ بوتیل آکریلات (0.12 mol) در مدت زمان مناسب متورم شده بود، به راکتور دو جداره شیشه‌ای افزوده شد. سپس، مخلوط کاتالیزور از پیش تهیه شده شامل 0.89 g CuBr_2 (0.04 mol)، 0.85 mL PMDETA (0.04 mol) و $24/7 \text{ mL}$ آنیسول (0.23 mol) به مخلوط راکتور اضافه شد. محیط واکنش سه مرتبه عاری از اکسیژن و با گاز خنثی نیتروژن پر شد. در این مرحله، 0.6476 mL Sn(EH)_2 (0.02 mol) به آرامی در مدت 15 min قطره قطره به سامانه اضافه شد. پس از این که رنگ محلول به سبز روشن تغییر کرد، برای شروع واکنش 0.5937 mL آغازگر آلفامایزوبوتیرات (0.04 mol) به راکتور اضافه و با رساندن دمای محیط واکنش به 100°C پلیمر شدن شروع شد.

جدایش نانولایه‌های خاک رس از زنجیرهای اتصال یافته و

غیر اتصال یافته به صفحات خاک رس

به منظور جدایی زنجیرهای پلیمری چسبیده به صفحات خاک رس از زنجیرهای آزاد، مقداری از پلیمر در حلال تتراهیدروفوران حل شد. سپس، محلول پلیمر از کاغذ صافی با اندازه منافذ در حدود $0.2 \mu\text{m}$ عبور داده شد. محلول عبوری از کاغذ صافی از ستون آلومینای خنثی برای حذف کاتالیزور (فلز واسطه مس) و زدایش کامل لایه‌های خاک رس باقی‌مانده احتمالی عبور داده شد و با تبخیر کامل حلال زنجیرهای آزاد حاصل شد. در مرحله دوم حدود 1 g از خاک رس بر جای مانده روی کاغذ صافی به همراه 20 mL تتراهیدروفوران و 0.3 g نمک لیتیم برمید (LiBr) به مدت 24 h به منظور جدایی کامل زنجیرهای اتصال یافته به صفحات خاک رس تحت هم‌زدن شدید قرار گرفت [۱۶]. محلول به دست آمده همانند مرحله پیش از ستون آلومینای خنثی عبور داده شد و در نهایت با تبخیر کامل حلال زنجیرهای چسبیده حاصل شد.

جدول ۱- پیوندهای شیمیایی و گروه‌های عاملی خاک رس.

عدد موجی (cm ⁻¹)		گروه عاملی
MMT-M	MMT	
۳۶۴۴	۳۶۴۴	OH
۳۴۹۸	۳۴۹۸	H ₂ O
۴۰۰-۶۰۰	۴۰۰-۶۰۰	کششی O-Al
۵۵۰	۵۵۰	Al-O-Si
۱۱۱۷	۱۱۱۷	کششی O-Si
۱۶۵۶	۱۶۵۶	کششی H-O-H
۲۸۵۶	-	CH ₂ کششی متقارن
۲۹۳۷	-	CH ₂ کششی نامتقارن
۱۴۹۶	-	C=C آروماتیکی

شیمیایی دودسیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌برمید و حلقه فنیلی اصلاح‌کننده وینیل‌بنزیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌کلرید است. ظهور پیک‌های جدید در طیف FTIR معیاری کیفی مبنی بر اصلاح موفقیت‌آمیز نانوصفحات خاک رس با روش تبادل یون است. در جدول ۱ پیوندها و گروه‌های مشاهده شده در طیف آورده شده است.

با استفاده از ناحیه طیفی XRD، می‌توان اطلاعاتی درخصوص ساختار، نوع ماده و نیز مقادیر عناصر به‌دست آورد. اندازه فاصله بین صفحات با استفاده از معادله براگ (۲) محاسبه شد [۱۷]. λ طول موج پرتو تابیده‌شده، θ زاویه پراش، d فاصله بین صفحات خاک رس است:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

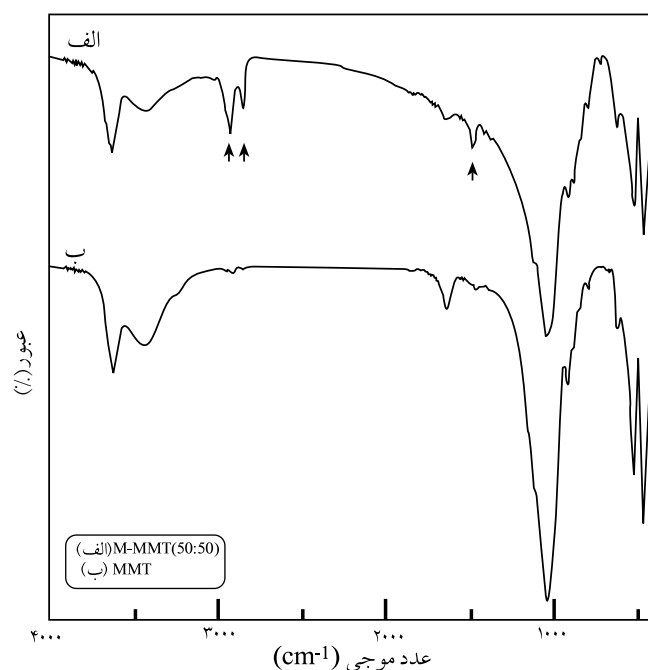
هر لایه خاک رس از یک صفحه هشت‌وجهی آلومینیم اکسید واقع شده بین دو صفحه چهاروجهی سیلیکا تشکیل شده است. در مراجع برای فضای بین لایه‌های خاک رس بسته به نوع کاتیون واقع شده بین لایه‌ها مقادیری در حدود ۰/۹۸-۱/۲۶ nm گزارش شده است [۱۸]. مطابق الگوهای XRD شکل ۲، پیک مشاهده‌شده در ۲θ برابر ۸/۹° طبق معادله براگ معادل با فاصله بین‌لایه‌ای در حدود ۰/۹۹ nm است [۱۹]. در نتیجه معاوضه کاتیون‌های سدیم با عوامل اصلاح‌کننده، جابه‌جایی واضحی به سمت ۲θ کوچک‌تر ($\theta = 5/8^\circ$) معادل با ۱/۵۸ nm) برای پیک مزبور در نمونه اصلاح شده (MMT-M) مشاهده شد. تغییرات مشاهده‌شده در الگوهای XRD گواه دیگری بر اصلاح موفقیت‌آمیز خاک رس است.

به‌منظور تأیید نتایج حاصل از آزمون‌های FTIR و XRD و هم‌چنین

پلیمری و نمونه‌های استخراج شده از نانوکامپوزیت‌ها به‌دست آمد. ابتدا نمونه‌ها در حلال کلروفرم دوتریم دار (CDCl₃) حل شدند. سپس، طیف آنها با دستگاه طیف‌نورسنج ¹H NMR Bruker با بسامد ۳۰۰ MHz جمع‌آوری شد. تعداد پویش به ازای هر نمونه حداقل ۱۰ مرتبه بود که با تأخیر زمانی ۱ s انجام شد.

نتایج و بحث

طیف‌سنجی FTIR به عنوان روشی کارآمد برای شناسایی پیوندها و گروه عاملی به کاربرده شد. طیف FTIR خاک رس اصلاح‌نشده (MMT) و خاک رس اصلاح‌شده (MMT-M) در شکل ۱ آورده شده است. در شکل ۱ - ب طیف FTIR خاک رس اصلاح‌نشده نشان داده شده است. پیک جذبی مشاهده شده در ۳۶۴۴، ۳۴۹۸ و ۱۶۵۶ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه عاملی هیدروکسیل، آب موجود در بین لایه‌های خاک رس و پیوند H-O-H است. پیک‌های مشاهده‌شده در محدوده ۴۰۰-۶۰۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-Al است و ارتعاش مربوط به پیوند Si-O-Si در ۱۰۵۸ cm⁻¹ مشاهده شد. در طیف‌های مربوط به خاک رس اصلاح‌شده افزون بر پیک‌های مشاهده‌شده در خاک رس، پیک‌های جدید در اعداد موجی ۲۸۵۶، ۲۹۳۷ و ۱۴۹۶ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های عاملی CH₂ موجود در ساختار



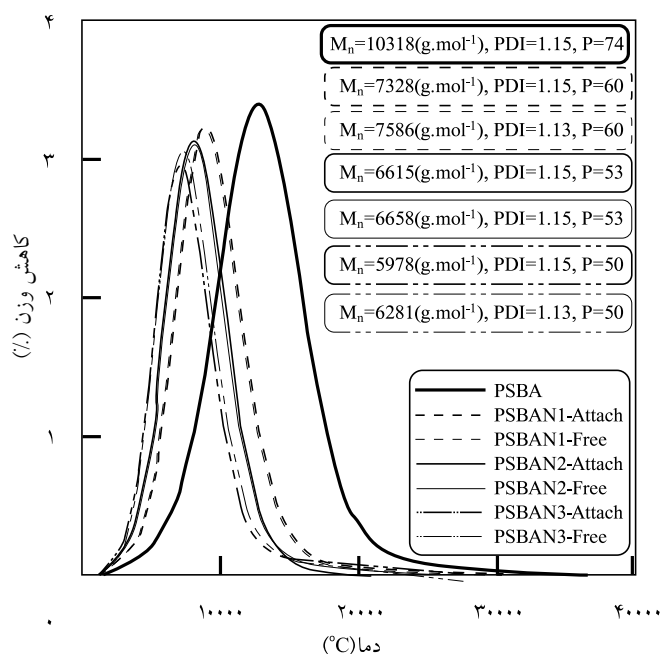
شکل ۱- طیف FTIR نمونه‌های خاک رس.

$$A = \frac{92 \times M_w \times X \times 0.001}{100 + (92 \times M_w \times X \times 0.001)} \quad (3\text{-الف})$$

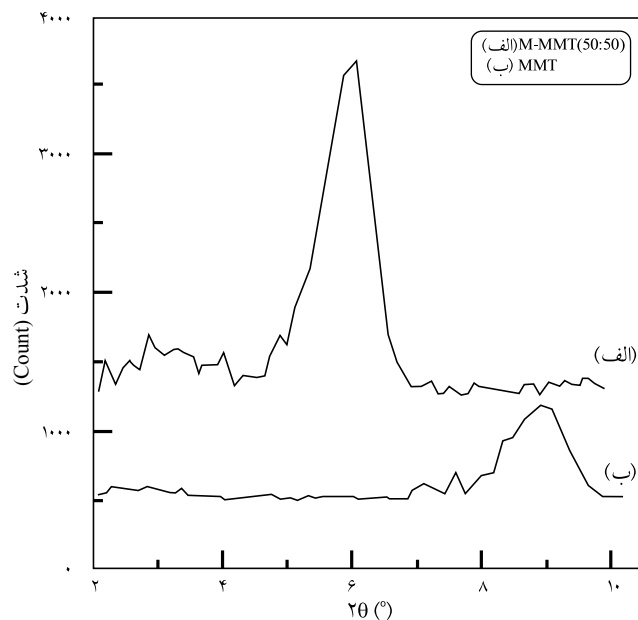
$$\%E = \frac{W}{A_1 + A_2} \quad (3\text{-ب})$$

در معادله (3-الف)، $92/100$ ظرفیت تبادل کاتیون خاک رس، M_w وزن مولکولی عامل اصلاح کننده و X کسر مولی عامل اصلاح کننده به کار برده شده برای اصلاح خاک رس را نشان می دهد. از معادله (3-الف)، مقدار کاهش وزن مورد انتظار در حالت صد در صد معاوضه نیمی از کاتیون های سدیم به ترتیب با دودسیل تری متیل آمونیوم برمید (A_1) و وینیل بنزیل تری متیل آمونیوم کلرید (A_2) محاسبه و سپس با داشتن کاهش وزن تجربی W (کاهش وزن مشاهده شده از روی منحنی)، از معادله (3-ب) بازده اصلاح محاسبه شد. مقدار تقریبی خاکستر باقی مانده خاک رس اصلاح شده $86/4$ درصد است که این مقدار معادل با بازده اصلاحی در حدود $53/45$ درصد است. نتایج به دست آمده از آزمون TGA گواه تعویض تقریباً نیمی از کاتیون های سدیم با عوامل سطح فعال است.

زنجیره های چسبیده و آزاد به منظور تعیین متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی و شاخص پراکندگی در آزمون GPC قرار گرفتند. همان طور که از نتایج به دست آمده (شکل 4) استنباط می شود، با افزودن خاک رس وزن مولکولی نمونه های نانوکامپوزیتی نسبت به کوپلیمر خالص کاهش یافته است. همچنین، مقادیر شاخص پراکندگی در

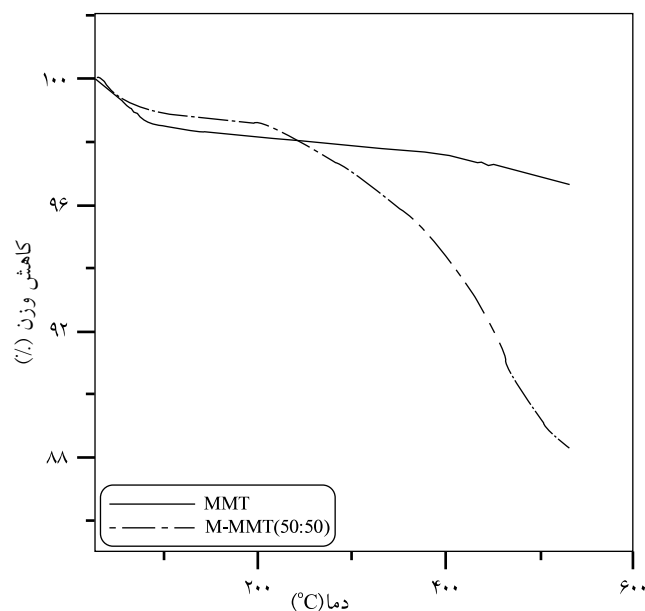


شکل 4- نمودار توزیع وزن مولکولی کوپلیمر خالص و زنجیره های آزاد و چسبیده نانوکامپوزیت ها.

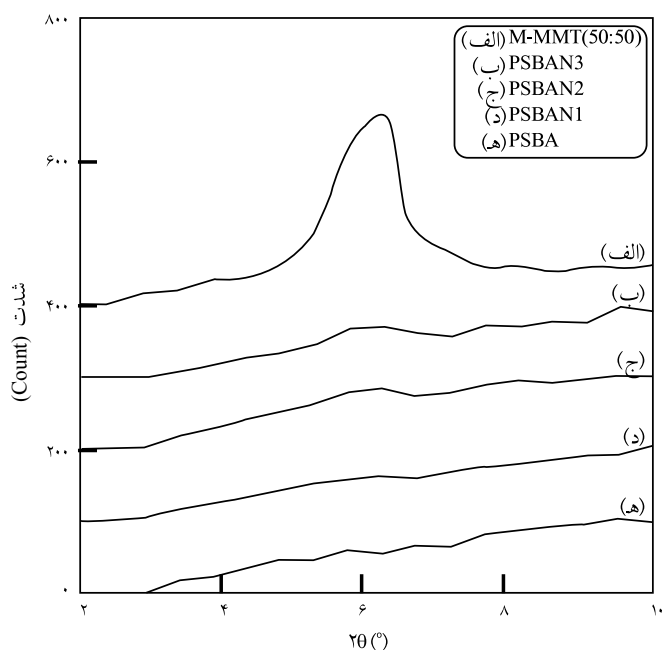


شکل 2- الگوهای XRD نمونه های خاک رس.

تعیین بازده اصلاح، آزمون TGA انجام شد. با توجه به نتایج حاصل از آزمون TGA (شکل 3)، برای نمونه خاک رس اصلاح نشده در حدود 3 درصد وزنی کاهش وزن مشاهده شد که این کاهش وزن به آب یا رطوبت جذب شده به وسیله خاک رس نسبت داده می شود. اما، کاهش وزن مشاهده شده در نمونه خاک رس اصلاح شده به تخریب عوامل اصلاح کننده با ماهیت آلی مربوط می شود. بازده اصلاح خاک رس از معادله های (3-الف و ب) محاسبه شد:



شکل 3- نمودار TGA نمونه های خاک رس.



شکل ۵- الگوهای XRD نمونه‌های نانوکامپوزیت و کopolymer خالص.

یک ناخالصی بر رشد زنجیره‌های رادیکالی (تبدیل پلیمر)، سرعت واکنش و عدم مشاهده تفاوت محسوس بین نمونه نانوکامپوزیتی مزبور با پلی(استیرن-کو-بوتیل آکریلات) خالص تصاویر TEM نمونه PSBAN1 تهیه شد. تصاویر TEM (شکل ۶) بر وجود هر دو ساختار ورقه‌ای و بین‌لایه‌ای دلالت می‌کنند. عوامل متعددی در رسیدن به نوع ساختار به‌دست‌آمده دخیل هستند که کنترل کردن هر یک از آنها در رسیدن به نوع شکل‌شناسی به‌دست‌آمده بی‌اثر نخواهد بود. از آن جمله می‌توان به پارامترهایی هم چون برهم‌کنش مؤثر بین پلیمر و نانو صفحات خاک رس و وزن مولکولی پلیمر اشاره کرد. وجود رقابت بین مونومر و حلال و پلیمرهایی با وزن مولکولی کم عوامل اثرگذاری بر شکل‌شناسی به‌دست‌آمده هستند.

فشار اعمال شده از سوی زنجیره‌های در حال رشد در فضای بین صفحات از طرفی به علت وزن مولکولی کم زنجیره‌ها و از طرفی دیگر به علت چگالی کم زنجیره‌های پلیمری موجود در فضای بین صفحات برای دور کردن صفحات و افزایش فاصله صفحات از هم کافی نبوده است [۲۱، ۲۲]. از این رو، سهم شکل‌شناسی بین‌لایه‌ای در نانوکامپوزیت پلی(استیرن-کو-بوتیل آکریلات) افزایش یافته است.

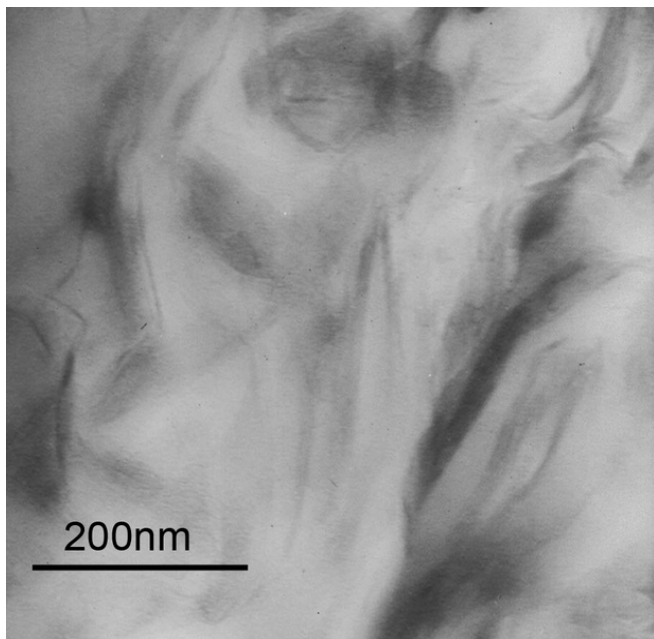
اثر افزایش خاک رس بر پایداری گرمایی نمونه‌های نانوکامپوزیتی با آزمون TGA بررسی شد. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از شکل ۷، با افزودن خاک رس افزایش پایداری گرمایی جزئی برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی در مقایسه با نمونه پلی(استیرن-کو-بوتیل آکریلات) مشاهده شد. علت نتایج مشاهده شده را می‌توان به وزن مولکولی کم

محدوده ۱/۱۵-۱/۱۳ برای تمام زنجیره‌های مربوط به کopolymer خالص و نمونه‌های نانوکامپوزیتی (اعم از زنجیره‌های چسبیده و آزاد) به‌دست آمد. مواردی نظیر اختتام زنجیره‌های در حال رشد یا انتقال زنجیر می‌تواند دلیلی بر کاهش وزن مولکولی نمونه‌های نانوکامپوزیتی باشد [۲۰]. افزون بر آن، مقادیر شاخص پراکندگی به‌دست‌آمده برای زنجیره‌های چسبیده از زنجیره‌های آزاد بیشتر است. به‌علت محدودیت نفوذ گونه‌های غیرفعال بلند به فضای بین لایه‌ها صرفاً امکان نفوذ گونه‌های آلکیل هالید کوچک به فضای بین لایه‌ها میسر است. اتصال این گونه‌ها به سطح خاک رس به منظور رشد مونومر از سطح خاک رس نیازمند نفوذ مونومر به فضای بین صفحات است، رقابت بین زنجیره‌های آزاد و چسبیده در جذب مونومر و محدودیت نفوذ مونومر به فضای بین لایه‌ها و فعالیت کم زنجیره‌های پلیمری چسبیده دلیل دیگری بر کاهش فرایند فعال‌سازی و متعاقب آن کاهش وزن مولکولی زنجیره‌های چسبیده و افزایش شاخص پراکندگی این زنجیره‌ها نسبت به زنجیره‌های آزاد است [۱۶].

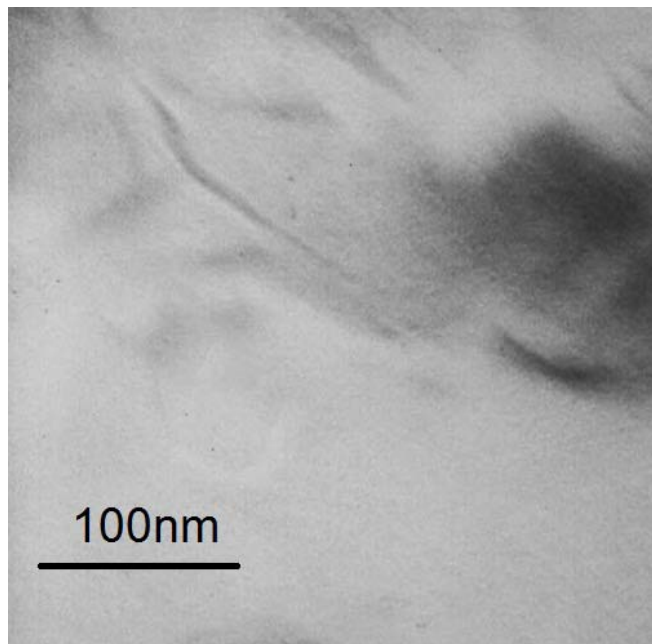
الگوهای XRD به دست آمده از نمونه‌های نانوکامپوزیت پلی(استیرن-کو-بوتیل آکریلات) در حضور مقادیر متفاوتی از خاک رس (PSBAN3، PSBAN1، PSBAN2)، پلی(استیرن-کو-بوتیل آکریلات) خالص (PSBA) و خاک رس اصلاح‌شده (MMT-M، ۵۰:۵۰) در شکل ۵ آمده است. در عنوان هر نمونه PS معرف استیرن، BA معرف بوتیل آکریلات، N معرف نمونه‌های نانوکامپوزیتی و مقادیر آمده در هر عنوان معرف درصد وزنی خاک رس به‌کاربرده شده در سنتز نانوکامپوزیت‌هاست. با توجه به نتایج حاصل، پیک مشاهده‌شده در خاک رس اصلاح‌شده در نواحی تقریبی ۲θ برابر ۶° به مقدار قابل‌توجهی در الگوهای XRD نمونه‌های نانوکامپوزیت کاهش یافته (شکل ۵) و با کاهش مقدار خاک رس تقریباً محو شده است. عدم مشاهده پیک مشخصه در نمونه‌های نانوکامپوزیتی می‌تواند نشانی از وجود ساختار ورقه‌ای در نانوکامپوزیت مورد نظر باشد.

اگرچه XRD ابزار کیفی و توانمندی در مطالعه ساختار مواد به شمار می‌آید، اما به عنوان روشی کیفی به تنهایی برای قضاوت درباره شکل‌شناسی به دست آمده کافی نیست. از این رو، از TEM به عنوان ابزاری عینی برای مشاهده شکل‌شناسی نانوصفات موجود در پلیمر زمینه استفاده شد.

با توجه به آن چه که در منابع و در کارهای مشابه گزارش شده است، نمونه‌های نانوکامپوزیت حاوی مقادیر کم خاک رس (PSBAN1) به علت احتمال یافتن ساختارهای ورقه‌ای در نتیجه برهم‌کنش بیشتر و مؤثرتر بین دو فاز آلی و معدنی، کاهش آثار منفی پراکنده‌ها به عنوان



(ب)



(الف)

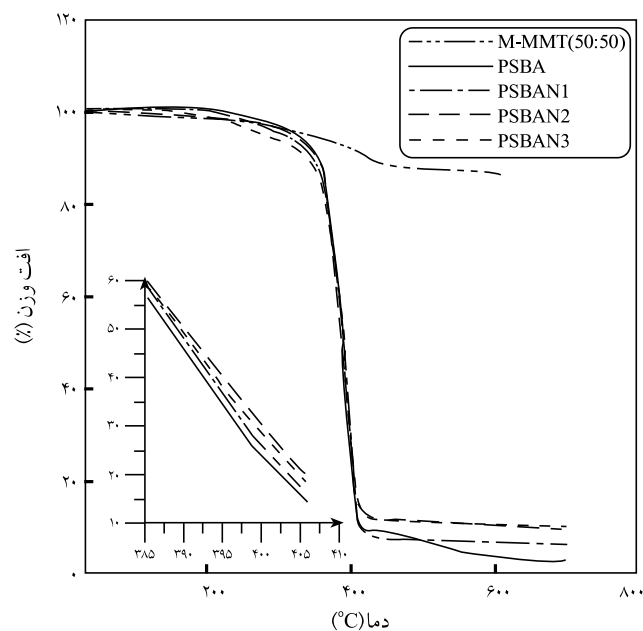
شکل ۶- تصاویر TEM نمونه PSBAN1 در بزرگ‌نمایی‌های مختلف: (الف) ۱۰۰ nm و (ب) ۲۰۰ nm.

اطلاعات دیگری که از منحنی TGA قابل استنباط است، مقدار خاکستر باقی‌مانده است که با افزایش مقدار خاک رس در نمونه‌ها، مقدار آن افزایش یافته است. مقدار خاکستر باقی‌مانده تا حدودی بیشتر از مقداری است که بتوان فقط به خاک رس به‌کار رفته در سنتز نانوکامپوزیت مربوط نسبت داد. مقدار خاکستر باقی‌مانده برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی علاوه بر خاک رس شامل فلز واسطه مس است که نقش کاتالیزور را در سامانه پلیمر شدن به‌کار برده شده بر عهده دارد، ولی برای نمونه خالص مقدار خاکستر باقی‌مانده صرفاً به فلز واسطه مس برمی‌گردد.

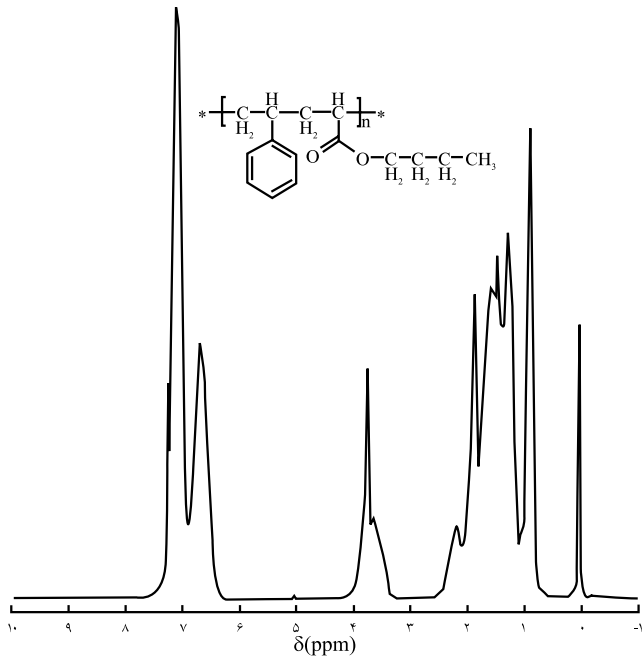
آزمون DSC به منظور بررسی اثر افزایش خاک رس بر خواص گرمایی نمونه و تعیین دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) نمونه‌های نانوکامپوزیتی و کوپلیمر خالص انجام شد. نتایج این آزمون نشان می‌دهد (شکل ۸)، دمای انتقال شیشه‌ای از 37°C برای کوپلیمر خالص به $27/3^{\circ}\text{C}$ برای نمونه نانوکامپوزیتی حاوی ۳ درصد خاک رس کاهش یافته است.

قابلیت انعطاف یا خمش زنجیرها، وزن مولکولی، برهم‌کنش‌های مولکولی و نحوه استقرار صفحات خاک رس از جمله عوامل اثرگذار بر دمای انتقال شیشه‌ای هستند [۲۳]. کاهش برهم‌کنش بین زنجیرها و تضعیف نیروهای بین مولکولی به‌علت جهت‌گیری صفحات خاک رس در نمونه‌های نانوکامپوزیتی و کاهش وزن مولکولی این نمونه‌ها نسبت به کوپلیمر خالص دلایلی بر کاهش دمای انتقال

کوپلیمر نسبت داد. وجود لیگومرها در نمونه‌های نانوکامپوزیتی و عدم وجود برهم‌کنش‌های بین مولکولی قابل توجه در این حالت سبب تخریب نمونه‌های نانوکامپوزیتی در دماهای کمتر می‌شود. نتایج به‌دست‌آمده از GPC نیز مؤید کاهش وزن مولکولی کوپلیمرهای مربوط به نمونه‌های نانوکامپوزیتی نسبت به کوپلیمر خالص است.



شکل ۷- نمودار TGA پلی(استیرن-کو-بوتیل اکریلات) و نانوکامپوزیت‌های آن.

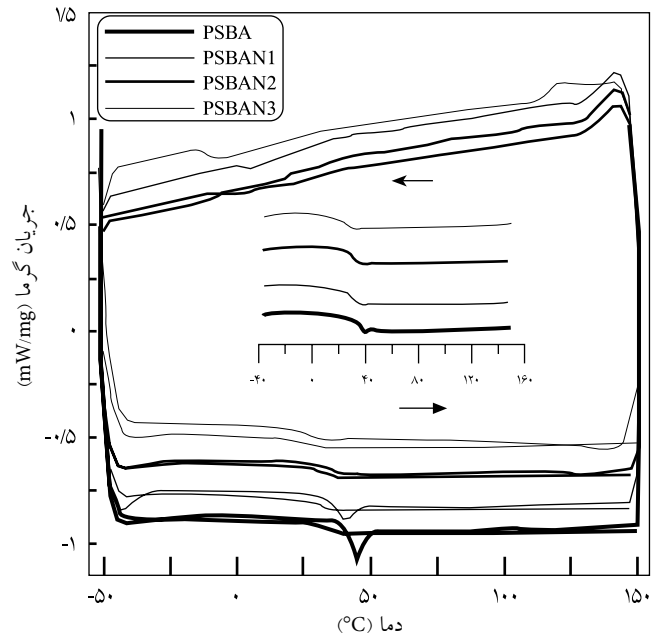


شکل ۹- طیف $^1\text{H NMR}$ پلی(استیرن-کو-بوتیل آکریلات).

۲۳ درصد مولی بوتیل آکریلات تشکیل شده است.

نتیجه گیری

خاک رس اصلاح شده با نسبت مولی برابر از ماده سطح فعال واکنش ناپذیر (دودسیل تری متیل آمونیوم برمید) و ماده سطح فعال دارای پیوند دوگانه (وینیل بنزیل تری متیل آمونیوم کلرید) برای سنتز نانوکامپوزیت پلی(استیرن-کو-بوتیل آکریلات)- خاک رس به کار برده شد. نتایج به دست آمده از GPC گواه کاهش وزن مولکولی نمونه‌های نانوکامپوزیتی در مقایسه با کوپلیمر خالص و مقادیر شاخص پراکندگی بیشتر زنجیرهای چسبیده نسبت به زنجیرهای آزاد است. وجود ساختارهای نسبتاً ورقه‌ای از خاک رس در ماتریس به کمک الگوهای به دست آمده از XRD و تصاویر TEM تأیید شد. با افزایش مقدار خاک رس، پایداری گرمایی نمونه‌های نانوکامپوزیتی افزایش جزئی را نسبت به کوپلیمر خالص نشان داد. افزون بر آن، دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌های نانوکامپوزیتی با افزایش مقدار خاک رس به علت کاهش وزن مولکولی کوپلیمر و تضعیف برهم‌کنش بین زنجیرها کاهش یافت. ترکیب شیمیایی پلی(استیرن-کو-بوتیل آکریلات) حاصل با ۷۴ درصد تبدیل متشکل از ۵۰ درصد مولی استیرن و ۲۳ درصد مولی بوتیل آکریلات با نتایج به دست آمده از آزمون $^1\text{H NMR}$ تأیید شد.



شکل ۸ منحنی‌های DSC پلی(استیرن-کو-بوتیل آکریلات) و نانوکامپوزیت‌های آن.

شیشه‌ای نمونه‌های نانوکامپوزیتی هستند.

ترکیب و ساختار پلی(استیرن-کو-بوتیل آکریلات) با نسبت مولی اولیه ۷۰/۳۰ (بوتیل آکریلات استیرن) به کمک طیف‌سنجی $^1\text{H NMR}$ مشخص شد (شکل ۹). نسبت مولی هر یک از مونومرها با محاسبه مساحت سطح زیر قله هیدروژن‌های مربوط به حلقه فینیل در استیرن و هیدروژن‌های گروه متیلن مجاور گروه استری بوتیل آکریلات محاسبه شد. رزونانس پروتون‌های حلقه فینیل در محدوده ۷/۴-۷/۶ ppm و هیدروژن‌های گروه متیلن مجاور گروه استری بوتیل آکریلات در محدوده ۴/۲-۳/۶ ppm مشاهده شد. مشاهده پیک‌های مربوط به رزونانس پروتون‌های حلقه فینیل و گروه متیلن گواه تشکیل کوپلیمر استیرن-بوتیل آکریلات است. کسر مولی استیرن موجود در ترکیب کوپلیمر از معادله (۴) محاسبه شد [۲۴]:

$$\% \text{ استیرن} = \frac{A_{ph}}{5} \times 100 \div \left(\frac{A_{ph}}{5} + \frac{A_m}{2} \right) \quad (4)$$

در این معادله، A_{ph} شدت نسبی رزونانس پروتون‌های حلقه فینیل، A_m شدت نسبی رزونانس پروتون‌های متیلن است. با اعمال درجه تبدیل پلیمرشدن در معادله (۳) تبدیل جزئی استیرن و بوتیل آکریلات در کوپلیمر به دست می‌آید. نتایج طیف‌سنجی $^1\text{H NMR}$ نشان می‌دهد که کوپلیمر حاصل با ۷۴ درصد تبدیل از ۵۰ درصد مولی استیرن و

مراجع

- 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.
- Choi Y., Wang K., Xu M., and Chung I., Synthesis of Exfoliated Polyacrylonitrile/Na-MMT Nanocomposites via Emulsion Polymerization, *Chem. Mater.*, **14**, 2936-2939, 2002.
- Ray S. and Okamoto M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539-1641, 2003.
- Zeng C. and Lee L., Poly(methyl methacrylate) and Polystyrene/Clay Nanocomposites Prepared by In-Situ Polymerization, *Macromolecules*, **34**, 4098-4103, 2001.
- Bruzaud S., Grohens Y., Ilinca S., and Carpentier J.F., Syndiotactic Polystyrene Organoclay Nanocomposites: Synthesis via In Situ Coordination Insertion Polymerization and Preliminary Characterization, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 1106-1114, 2005.
- Hong Y., Fu P., Zhang J., Liu L., Wang J., Li Z., and Zheng Y., Surface Modified Silica Nanoparticles for Reinforcement of PMMA, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 2176-2184, 2007.
- Liu P., Polymer Modified Clay Minerals: A Review, *Appl. Clay Sci.*, **38**, 64-76, 2007.
- Greesh N., Hartmann C., Cloete V., and Sanderson D., Impact of the Clay Organic Modifier on the Morphology of Polymer-Clay Nanocomposites Prepared by In Situ Free-Radical Polymerization in Emulsion, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 3619-3628, 2008.
- Zhu X., Zhou N., He X., Cheng Z., and Lu J., Atom Transfer Radical Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate under Microwave Irradiation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 1787-1793, 2003.
- 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.
- Zhao H. and Shipp D.A., Preparation of Poly(styrene-block-butyl acrylate) Block Copolymer-Silicate Nanocomposites, *Chem. Mater.*, **15**, 2693-2695, 2003.
- Samakande A., Sanderson R.D., and Hartmann P.C., Rheological Properties of RAFT-Mediated Poly(styrene-co-butyl acrylate)-Clay Nanocomposites [P(S-co-BA)-PCNs]: Emphasis on the Effect of Structural Parameters on Thermo-mechanical and Melt Flow Behaviors, *Polymer*, **50**, 42-49, 2009.
- Bombalski L., Min K., Dong H., Tang C., and Matyjaszewski K., Preparation of Well-Defined Hybrid Materials by ATRP in Miniemulsion, *Macromolecules*, **40**, 7429-7432, 2007.
- Min K., Jakubowski W., and Matyjaszewski K., AGETATRP in the Presence of Air in Miniemulsion and in Bulk, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 594-598, 2006.
- Yeh J.M., Liou S.J., Lin C.G., Chang Y.P., Yu Y.H., and Cheng C.F., Effective Enhancement of Anticorrosive Properties of Polystyrene by Polystyrene-Clay Nanocomposite Materials, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 1970-1976, 2004.
- 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.*, **57**, 1873-1881, 2011.
- Hwu J.M., Ko T.H., Yang W.T., Lin J.C., Jiang G.J., Xie W., and Pan W.P., Synthesis and Properties of Polystyrene-Montmorillonite Nanocomposites by Suspension Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 101-109, 2004.
- Zhou Q., Fan X., Xia C., Mays J., and Advincula R., Living Anionic Surface Initiated Polymerization (SIP) of Styrene from Clay Surfaces, *Chem. Mater.*, **13**, 2465-2467, 2001.
- Zhu J., Morgan A.B., Lamelas F.J., Wilkie C.A., Fire Properties of Polystyrene-Clay Nanocomposites, *Chem. Mater.*, **13**, 3774-3780, 2001.
- Tong Z. and Deng Y., Kinetics of Miniemulsion Polymerization of Styrene in the Presence of Organoclays, *Macromol. Mater. Eng.*, **293**, 529-537, 2008.
- Samakande A., Hartmann P.C., Cloete V., and Sanderson R.D., Use of Acrylic Based Surfmers for the Preparation of Exfoliated Polystyrene Clay Nanocomposites, *Polymer*, **48**, 1490-1499, 2007.
- Gardebien F., Bre'das J.L., and Lazzaroni R., Molecular Dynamics Simulations of Nanocomposites Based on Poly(ϵ -caprolactone) Grafted on Montmorillonite Clay, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 12287-12296, 2005.

23. Hsiao S.H., Liou G.S., and Chang L.M., Synthesis and Properties of Organosoluble Polyimide/Clay Hybrids, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2067-2072, 2001.
24. Ziaee F. and Nekoomanesh M., Kinetic Investigation and Characterization of Styrene- Butyl Acrylate Solution Copolymerization, *Iran. Polym. J.*, **8**, 83-90, 1999.