Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iranian Journal of Polymer Science and Technology Vol. 27, No. 1, 79-90 April - May 2014 ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883

Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene in Presence of Mesoporous Silica Nanoparticles: Application of Reverse, Simultaneous Reverse and Normal Initiation Techniques

Khezrollah Khezri¹, Vahid Haddadi-Asl^{2*}, Hossein Roghani-Mamaqani³, and Mohammadreza Sarsabili³

1. School of Chemistry, University College of Science, University of Tehran, P.O. Box: 14155-6455, Tehran, Iran

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

3. Department of Polymer Engineering, Sahand University of Technology, P.O. Box 51335-1996, Tabriz, Iran

4. Department of Chemical Engineering, Gas and Petroleum, Semnan University, P.O. Box: 35131-19111, Semnan, Iran

Received 8 August 2013, accepted 25 November 2013

ABSTRACT

tom transfer radical polymerization (ATRP) of styrene in presence of mesoporous silica nanoparticles was carried out at 110 °C. Reverse atom transfer radical polymerization (RATRP) and simultaneous reverse and normal initiation for atom transfer radical polymerization (SR&NI ATRP) techniques were used as two appropriate introduced techniques for circumventing oxidation problems. Usage of metal catalyst in its higher oxidation state was the main feature of these initiation techniques in which deficiencies of normal ATRP were circumvented. Structure, surface area and pore diameter of synthesized mesoporous silica nanoparticles were evaluated using X-ray diffraction and nitrogen adsorption/ desorption isotherm analysis. Average particle size was estimated around 600 nm by electron microscopy images. In addition, according to these images, nanoparticles revealed an appropriate size distribution. Particles size and their distribution were examined using scanning. Final monomer conversion was determined by using gas chromatography. The number and weight average molecular weights (M_n and M_w) and polydispersity indexes (PDI) were also evaluated by gel permeation chromatography. According to the results obtained, addition of mesoporous silica nanoparticles in both RATRP and SR&NI ATRP systems revealed similar effects: decrement of conversion and Mn and also increment of PDI values observed by increasing of mesoporous silica nanoparticles content. Improvement in thermal stability of the nanocomposites in comparison with neat polystyrene was demonstrated by thermogravimetric analysis (TGA). Moreover, in case of nanocomposites, thermal stability was obtained by higher loading of nanoparticles. A decrease in glass transition temperature by higher content of mesoporous silica nanoparticles has been demonstrated by differential scanning calorimetry analysis.

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

Keywords:

polystyrene, nanocomposite, mesoporous silica nanoparticles, RATRP, SR&NI ATRP پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم استیرن در مجاورت نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا: کاربرد فنون آغاز معکوس، معکوس و نرمال همزمان

خضراله خضری'، وحید حدادیاصل *، حسین روغنی ممقانی ، محمدرضا سرسبیلی *

۱– تهران، دانشگاه تهران، پردیس علوم، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۶۴۵۵–۱۴۱۵۵ ۲– تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، صندوق پستی ۱۴۴۳–۱۵۸۷۵ ۳– تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۹۹۶–۵۱۳۳۵ ۴– سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی شیمی، گاز و نفت، صندوق پستی ۱۹۱۱۱–۳۵۱۳

دریافت: ۹۲/۵/۱۷، یذیرش: ۹۲/۹/۴

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال بیست و هفتم، شماره ۱، صفحه ۹۰–۷۹. ۱۳۹۳ ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883

چکيده

پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) استیرن در مجاورت نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا در دمای C° ۱۱۰ انجام شد. روشهای آغاز معکوس (RATRP) و نرمال و معکوس همزمان (SR&NI ATRP) به عنوان دو روش مناسب برای غلبه بر مشکلات اکسایش بهکار گرفته شدند. ویژگی عمده در این دو روش آغاز، استفاده از کاتالیزورهای فلزی در حالت اکسایش بیشتر آنهاست که در این شرایط بر مشکلات مربوط به روش آغاز نرمال غلبه می شود. ساختار، مساحت سطح و قطر منافذ نانوذرات سنتزی به کمک آزمونهای پراش پرتو X و جذب و واجذب همدمای نیتروژن ارزیابی شدند. با استفاده از تصاویر میکروسکوپی الکترونی پویشی، میانگین اندازه ذرات حدود ۳۸ ۶۰۰ m تخمین زده شد. این تصاویر، توزیع مناسبی از اندازه نانوذرات را نیز نشان میدهند. درجه تبدیل نهایی مونومر با استفاده از روش رنگنگاری گازی اندازهگیری شد. متوسط عددی (M_w) و وزنی (M_w) وزن مولکولی و شاخص پراکندگی (PDI) نیز با استفاده از روش رنگنگاری ژل تراوایی (GPC) ارزیابی شد. طبق نتایج، افزایش نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا در هر دو سامانه RATRP و SR&NI ATRP آثار مشابهی نشان میدهد. کاهش در مقدار تبدیل و M و نیز افزایش مقادیر PDI با افزایش مقدار نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا مشاهده شد. بهبود پایداری گرمایی نانوكامپوزیتها در مقایسه با پلی استیرن خالص به كمك آزمون گرماوزن سنجی ثابت شد. همچنین، درباره نمونههای نانوکامپوزیتی نیز با افزایش مقدار نانوذرات، پایداری گرمایی بیشتر حاصل شد. نتایج آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی نیز کاهش در مقادیر دمای انتقال شیشهای با افزایش نانوذرات ميانمتخلخل سيليكا را تأبيد كرد.

واژههای کلیدی

پلیاستیرن، نانوکامپوزیت، نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا، RATRP SR&NI ATRP

* مسئول مكاتبات، پيامنگار: haddadi@aut.ac.ir

مقدمه

یژوهش ها در زمینه نانو کامیوزیتهای پلیمری طی دهههای اخیر توجه بسیار زیادی را هم در صنایع و هم در محیطهای دانشگاهی به خود جلب کرده است [1]. بهطور کلی، نانوکامیوزیتهای پلیمری شامل دو جزء اصلي فاز آلي (ماتريس پليمري) و فاز معدني (پرکنندههاي معدنی) هستند که هر یک از این اجزا تأمین کننده بخشی از خواص نانو کامپوزیت های پلیمری حاصل خواهند بود. به عنوان مثال، خاصیت انعطافیذیری محصول نهایی ناشی از وجود ماتریس پلیمری و پايداري گرمايي زياد نتيجه وجود پر کننده هاي معدني است [۲]. افزايش مقادیر اندکی از پرکننده های معدنی در مقیاس نانو، بهبود خواص قابل توجهی را در محصول نتیجه میدهد که از آن جمله میتوان به افزايش قابل ملاحظه خواص مكانيكي، مقاومت گرمايي، مغناطيسي، الکتریکی و مقاومت در برابر شعله اشاره کرد [۳،۴]. نانوذرات سیلیکا از جمله نانویرکننده های معدنی مورد توجه هستند که بهطور عمده به سه روش در تهیه نانوکامیوزیتها بهکار گرفته می شوند: اختلاط نانوذرات سیلیکا با ماتریس پلیمری، اختلاط نانوذرات سیلیکا با مونومر و سپس پليمرشدن مونومر، اختلاط پيش ماده سيليكا و مونومر و سپس انجام پليمرشدن هم پيش ماده سيليكا و هم مونومر [۵].

پس از اینکه شرکت نفتی موبایل در سال ۱۹۹۲ اولین گزارش خود را مبنی بر ساخت مواد میانمتخلخل (معروف به خانواده (M4IS) ارائه کرد، تلاشهای گستردهای برای کاربرد این خانواده از مواد آغاز شد [۶]. مواد میانمتخلخل، ذرات متخلخلی هستند که اندازه حفرههای آنها بین nm ۵۰–۲ متغیر است. با توجه به آرایش و قرارگیری میانمتخلخلها سه ساختار عمومی برای خانواده M41S مرارگیری میانمتخلخلها سه ساختار عمومی برای خانواده M41S اسرطر گرفته میشود: 41-MCM با ساختار میلهای شکل دارد [۷]. در با ساختار مکعبی و 50-MCM که ساختاری لایهای شکل دارد [۷]. در این میان، 41-MCM به علت خواص ویژه و جالب توجهی که فراهم با ساختار میان، 41-MCM به علت خواص ویژه و حالب توجهی که فراهم پا ساختار میان، 41-MCM به علت خواص ویژه و حالب توجهی که فراهم این میان، 41-MCM به علت خواص ویژه و حالب توجهی که فراهم سطح ویژه زیاد، کانالهای باریک و منظم، حجم حفرههای زیاد و پایداری گرمایی زیاد از جمله ویژگیهای حائز اهمیت 41-MCM.

پلیمرشدن رادیکالی معمولی پرکاربردترین روش برای تهیه و تولید مواد پلیمری در مقیاس صنعتی است، اما کاربرد این روش مشکلاتی را نیز به همراه دارد. ضعف کنترلپذیری وزن مولکولی و توزیع آن، ضعف در طراحی دقیق ساختار مولکولی پلیمر محصول و ناتوانی در تهیه کوپلیمرهای قطعهای از جمله مهمترین نقصهای پلیمرشدن رادیکالی معمولی بهشمار می آیند [۱۰].

پلیمرشدن آنیونی اولین روشی بود که برای غلبه بر این مشکلات

مطرح شد. اما این روش نیز با مشکلاتی مواجه است. بنابراین آنچه ايدهآل بهشمار ميآيد، ارائه روشي است كه ضمن حفظ خواص مطلوب يليمر شدن راديكالي معمولي بتواند بر مشكلات آن نيز فائق آيد. بر اين اساس، روش هاي پليمرشدن راديكالي كنترل شده - زنده ارائه شدند. این روشها دارای انواع مختلفی هستند که پرکاربردترین آنها پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP)، پلیمرشدن رادیکالی با واسطه نيتروكسيد (NMP) و پليمرشدن انتقال افزايشي – جدايشي بر گشت یذیر (RAFT) است [۱۱،۱۲]. حساسیت کمتر به ناخالصی ها، آسانبودن شرایط کاری مانند دما و فشار و نیز دردسترس بودن مواد مورد نیاز آن به شکل تجاری، از جمله دلایلیاند که باعث شدند، روش ATRP بیشتر از سایر روشهای پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده - زنده مورد توجه قرار گیرد. با استفاده از روش ATRP، پلیمرهایی با عاملیتهای مختلف و ترکیب درصدهای متفاوت، انواع مختلفی از کوپلیمرها (تصادفی، قطعهای، گرادیانی و پیوندی) و نيز با تويولوژىهاى متفاوت قابل تهيه هستند. همچنين، با اين روش طیف گستردهای از مونومرهای مختلف مانند مونومرهای استیرنی، آکریلاتها، متاکریلاتها، آکریلونیتریل و آکریل آمیدها قابل یلیمرشدن هستند [۱۳].

ا ، اتم استبرن در محاورت نانوذرات میانمتخلخا ، سیلیکا: کاربرد فنون ...

از دیگر ویژگیهای روش ATRP که آن را بسیار حائز اهمیت ساخته قابلیت آن در استفاده از روشهای آغاز متنوع است [۱۴]. روش آغاز معکوس (RATRP) در واقع راه حلی است، برای غلبه بر مشکلاتی که در سامانه ATRP نرمال وجود دارد. در این سامانه آغاز، به دلیل استفاده از حالت اکسایش بیشتر فلز واسطه مشکلات اکسایش موجود در سامانه نرمال حذف میشوند. در ترکیبات اولیه مصرفی، غیرفعالکننده در حالت اکسایش بیشتر افزون بر آغازگر رادیکالی معمولی (مانند AIBN) استفاده میشوند که به شکل درجا (در دمای پلیمرشدن) فعالکننندههای مورد نیاز و حالت اکسایشی کم مورد نیاز ATRP را به وجود می آورند [۳،۱۵]. روش کلی این سامانه آغاز در طرح ۱ آمده است.

با وجود مزایای فراوان سامانه آغاز معکوس، استفاده از مقادیر زیاد کاتالیزور و ضعف این سامانه آغاز در تولید کوپلیمرهای قطعهای باعث شد تا سامانه آغاز دیگری پیشنهاد شود و گسترش یابد. در



طرح ۱- طرح کلی سامانه RATRP.

سامانه آغاز نرمال و معکوس همزمان (SR&NI ATRP) تلاش می شود، ضمن حفظ مزایای اصلی سامانه معکوس، مشکلات آن نیز مرتفع شود. بنابراین، در شکل گیری این سامانه افزون بر استفاده از حالت بیشتر اکسایش فلز واسطه و آغاز گر رادیکالی معمولی، از مقدار قابل توجهی آغاز گر ATRP (آلکیل هالید) نیز استفاده می شود [۱۴]. طرح کلی این سامانه آغاز نیز در طرح ۲ نشان داده شده است.

مروری مختصر بر منابع بهروشنی مشخص می سازد، روش های پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده – زنده جزو روش های مورد توجه برای تهیه انواع نانوکامپوزیت ها به شمار می آیند. Hong و همکاران ساخت نانو ساختار های پوسته – هسته را گزارش کردند که هسته آن از جنس نانوذرات میان متخلخل سیلیکا و پوسته از جنس پلیمر بوده است [۱۶]. در این مطالعه، از پلیمر شدن RAFT آغاز شده از روی سطح خارجی نانوذرات برای تهیه پوسته پلیمری استفاده شد. فیز با کاربرد پلیمر شدن NMP آغاز شده از روی سطح موفق شدند، انواع مختلفی از نانوکامپوزیت های پلیمر – نانوذرات میان متخلخل سیلیکا را تهیه کنند [۱۷].

به روش مشابه کاربرد روش ATRP نیز در مراجع عنوان شده است [۱۸]. Meer و همکاران آثار افزودن نانوذرات سیلیکا و میانمتخلخل سیلیکا را بر خواص گرمایی و مکانیکی نانوکامپوزیتهای حاصل شده بررسی کردند. شرکت دادن این نانوذرات در ماتریس پلیمری به دو روش مذاب و کاربرد روش ATRP آغاز شده از روی سطح انجام شد [۱۹].

در این مطالعه، پراکنش نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا در ماتریس پلی استیرنی و آثار این پراکنش بر پلیمرشدن و خواص گرمایی محصولات بررسی شده است. روش استفاده شده برای تهیه انواع نانو کامپوزیت ها، روش پلیمرشدن درجا بوده است. همچنین، از دو روش آغاز بسیار حائز اهمیت آغاز معکوس و نرمال و معکوس همزمان در روش ATRP برای تهیه ماتریس پلی استیرنی استفاده شده است.

تجربى

مواد

استیرن (٪۹۹، Aldrich) از ستون پرشده با آلومینای خنثی برای حذف بازدارندهها عبور داده شد. سایر ترکیبات شامل مس (II) برمید (CuBr₂ Fluka، ۲۰۵۷)، پتامتیل دی اتیلن تری آمین (AMDETA، Aldrich، ٪۹۹)، اتیل آلفابر موایزوبو تیرات (Aldrich، EBiB، ۵٫۷۷)، ۲،۲- آزوبیس ایزوبو تیرونیتریل (AIBN، Acros)، تتراهیدروفوران (۲۰۲۰ آزوبیس ایزوبو تیرونیتریل (Aldrich، ۸٫۹۷)، تتراهیدروفوران آمونیوم برمید (۲۰۲۵، ۲۲۵۵، ۹٫۷۷)، محلول آمونیوم هیدرو کسید آمونیوم برمید (۲۰۵۸، ۲۵۷۵، ۹٫۹۷)، محلول آمونیوم هیدرو کسید (۲۰۰۵)، تترا اتو کسی سیلان (۲۰۵۸، ۲۵۷۸) و آلومینا (Aldrich، ٪۹۹)، بدون هیچ نوع میلیات اضافی استفاده شدند.

دستگاهها و روشها

ساخت نانوذرات كروىشكل ميانمتخلخل سيليكا

ابتدا مقدار g ۵/۰۱ از CTAB در ۱۰۰ آب حل و بهمدت min ۵ بهشدت مخلوط شد. سپس برای تشکیل ژل، ۳L از محلول آمونیوم هیدروکسید بهتدریج و طی اختلاط به محلول آبی مزبور اضافه شد. محلول حاصل بهمدت nin ۱۰ در دمای محیط تحت چرخش قرار داده شد. سپس، مقدار ۱۵۲ اتانول به آن اضافه شده و مجدداً بهمدت nin ۲۰ در چرخش قرار داده شد. در مرحله بعد، ۱۰/۲ از TEOS قطرهقطره و بهتدریج طی ۳۰ m به این محلول اضافه شده و محلول حاصل بهمدت ۲ تحت اختلاط قرار داده شد. رسوب سفیدرنگ تشکیل شده به وسیله آب چند مرتبه شستوشو داده شده و در گرمخانه با دمای ۲۰۰۲ بهمدت ۸ ۴ خشک شد. برای حذف CTAB، پودر سفید حاصل شده بهمدت ۱۰ ۶ در دمای ۲۰۰۵ قرار گرفت (سرعت تغییرات دما ۲۰۱) [۰۰].



تهیه درجای نانو کامپوزیتهای پلیاستیرن به روش RATRP

واکنش پلیمرشدن در راکتور ۱۰۰ mL، شیشهای دوجداره مجهز به مبرد و شیر ورودی نیتروژن انجام شد. نسبتهای مولی ۱۰:۱:۱ برای [AIBN]:[PMDETA]:[St]]:[CuBr₂]:[AIBN]:[PMDETA] انتخاب شد. برای تهیه پلی استیرن ابتدا مقادیر ۰/۳۹۹ g ۱۵ (۱/۷۴ mmol) CuBr₂ از ۱۵ mL استیرن، ۱۰/۳۶ mL از PMDETA (۱/۷۴ mmol) و آنیسول (۷ mL) به راکتور منتقل شدند. آنگاه ورودیهای راکتور با درپوشهای لاستیکی بسته شدند. این مرحله باید با دقت کافی انجام شود، چون حین انجام واكنش نبايد امكان ورود اكسيژن به محيط واكنش وجود داشته باشد. سیس، محیط واکنش سه مرتبه عاری از اکسیژن شده و با گاز خنثی نیتروژن پر شد. محیط واکنش با تشکیل کمپلکس های CuBr₂/PMDETA به رنگ سبز تغییر مییافت. هنگامی که اکثریت کمپکسها تشکیل شدند، دمای محیط واکنش طی min ۵ به ۱۱۰°C افزایش داده شد. سپس، مقدار g ۸۲۸۹ از AIBN حل شده در ۵ mL استیرن برای شروع یلیمرشدن به وسیله سرنگ به محیط واکنش اضافه شد. برای تهیه انواع نانوكاميوزيتها نيز لازم است، مقدار مشخصي (درصد وزني معین) از نانوذرات در ۱۰ mL استیرن بهمدت ۱۵ h تحت اختلاط قرار داده شده و سیس مراحل گفته شده عیناً تکرار شوند. نامگذاری نمونه های پلیمری و نانوکامپوزیتی بر اساس نحوه تهیه و درصد نانو ذرات در جدول ۱ آمده است.

تهیه درجای نانو کامپوزیتهای پلیاستیرن به روش SR&NI ATRP

واکنش پلیمرشدن در راکتور nL شیشهای دوجداره مجهز به مبرد و شیر ورودی نیتروژن انجام شد. نسبتهای مولی [St]:[CuBr_]:[AIBN]:[PMDETA]:[EBiB]][2][3]][2]][5]] انتخاب شد. برای تهیه پلیاستیرن ابتدا مقادیر g ۰/۰۷۷ از ۷۳۲-(۰/۳۴mmol))

جدول ۱- نامگذاری نمونههای پلیمری و نانوکامپوزیتی تهیه شده به روش RATRP.

مدت زمان اختلاط مونومر با نانوذرات (h)	مقدار نانوذرات (./wt)	روش تھیہ	نمونه
_	*	RATRP	PPS
۱۵	١	RATRP درجا	PSC1
۱۵	٢	RATRP درجا	PSC2
10	٣	RATRP درجا	PSC3

آنیسول (mL ۷) به راکتور منتقل شدند. آنگاه ورودیهای راکتور با درپوشهای لاستیکی بسته شدند. 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 شده و با گاز خنثی نیتروژن پر شد. با تشکیل شدن کمپلکسهای داد الایر حیل واکنش نیز به رنگ سبز تغییر یافت. هنگامی که اکثریت کمپکسها تشکیل شدند، دمای محیط واکنش طی min ۵ به ۲۰۱۲ افزایش یافت. سپس، مقدار BiB حل شده در m۵ ۵ استیرن و mL ۱۰٬۰۱۰ از BiB محیط واکنش اضافه شد. برای تهیه انواع نانوکامپوزیتها نیز لازم است، مقدار مشخصی (درصد وزنی معین) از نانوذرات در mL ۱۰ ستیرن به محیط واکنش مشخصی (درصد وزنی معین) از نانوذرات در اس ۱۰ ستیرن به مدی میا مشخصی (درصد نانوذرات در جدول ۲ آمده است.

یلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم استیرن در مجاورت نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا: کاربرد فنون ...

جداسازی زنجیرهای پلیمری از نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا و حذف کاتالیزور

برای جداسازی زنجیرهای پلیمری از نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا، ابتدا نمونهها در حلال THF حل شدند. سپس، به وسیله فرامرکزگریزی با سرعت زیاد و عبور محلول از صافیهای ۰/۲ میکرونی نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا از زنجیرهای پلیمر جدا شدند. در مرحله بعد، عبور محلول از ستون آلومینا منجر به حذف کاتالیزور از محلول شد.

تعيين مشخصات

الگوهای پراش پرتو X (XRD) با استفاده از دستگاه Siemens D5000 در محدوده زاویه °۱۰-۲ و با استفاده از پرتو با طول موج ۱۵۴۰۶ m

جدول ۲- نامگذاری نمونههای پلیمری و نانوکامپوزیتی تهیه شده به روش SR&NIATRP.

مدت زمان	مقدار		
اختلاط مونومر	نانوذرات	روش تهيه	نمونه
با نانوذرات (h)	(wť/.)		
-	٠	SR&NI ATRP	PPS
10	١	SR&NI ATRP درجا	PSM 1
۱۵	۲	SR&NI ATRP درجا	PSM 2
۱۵	٣	SR&NI ATRP درجا	PSM 3

در دمای محیط بهدست آمدند. سرعت پویش معادل با ۲۰°C/s و ولتاژ و جریان به ترتیب برابر با ۳۵ kV و ۲۰ متظیم شد. مطالعه مقدار تخلخل و مساحت سطح نانوذرات تهیه شده به کمک دستگاه (Quntachrom) QS18 (Quntachrom) در دمای ۲۷K انجام شد. گاز حامل استفاده شده هلیم و آشکارساز نوع رساناییسنج گرمایی بود. اندازه گیری سطوح مدنظر در دماهای گاززدایی ۱۰۰ و ۲۰۰۰۵ انجام شد. سلول اندازه گیری دستگاه که لولهای U شکل از جنس کوارتز است، درون گلاوباکس با مقدار کافی از نمونه پر و درب آن بسته شد. سپس، با وصل کردن سلول به دستگاه BET و عبور جریان نیتروژن از روی آن اندازه گیری انجام شد.

برای بررسی شکل شناسی و توزیع اندازه ذرات نمونه تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی پویشی Philips XL30 ساخت کشور هلند با ولتاژ ۷۸ ۲۷ برای شتابدادن الکترون استفاده شد. برای بررسی ساختار متخلخل نانوذرات تهیه شده میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) به کار گرفته شد. بدین منظور، از دستگاه Philips EM 208 با ولتاژ ۲۰۰ kV استفاده شد. برای تعیین مقدار درصد تبدیل، روش رنگنگاری گازی (GC, Agilent-6890N) به کار گرفته شد. متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی و توزیع آن با رنگنگار ژل تراوای شاخص شکست معین شد. ستونهای استفاده شده به طور متوالی به هم شاخص شکست معین شد. ستونهای استفاده شده به طور متوالی به هم (Multin با سرعت جریان استاندارد بوده و از حلال THF با سرعت جریان اس اسلام در دمای ۲۰۰۵ استفاده شد.

نمونههای خروجی از راکتور دارای مقدار زیادی کمپلکس فلز انتقالی مساند، برای آسیبندیدن ستونهای دستگاه GPC و نیز جلوگیری از خطای احتمالی، نیاز به خارجسازی یون مس از نمونههاست. بنابراین، نمونهها در حلال THF حل شده و از ستون آلومینای خنثی عبور داده شدند. بدین ترتیب، یون مس جذب ستون شده و محلول یلی استیرن در THF از ستون خارج شد.

در نمونههای نانوکامپوزیت نیز پس از جدایش نانوذرات سیلیکا و یون مس، نمونهها بررسی شدند. آزمون گرماوزنسنجی با استفاده از دستگاه آزمون مقاومت گرمایی TGA از دمای محیط تا دمای (1000, UK انجام شد. منحنیهای TGA از دمای محیط تا دمای Ov.vc و سرعت گرمادهی ۱۰۰°۲۰ در جو نیتروژن با سرعت جریان mL/min ۹۰ بهدست آمدند. برای بررسی اثر نانوذرات بر دمای انتقال شیشهای نانوکامپوزیتهای حاصل از گرماسنج پویشی تفاضلی مدل F3 DSC 200 F3 ساخت شرکت NETZSCH آلمان با سرعت گرمادهی برابر با ۱۰°C/min در جو نیتروژن استفاده شد.



خضراله خضری و همکاران

شكل ۱- الكوى XRD نمونه نانو ذرات ميان متخلخل سيليكا.

محدوده دمای کاربردی از دمای محیط تا C^oC بوده است. از M g نمونه در ظروف آلومینیمی ویژه برای آزمون استفاده شد. کالیبرهکردن دستگاه با استانداردهای ایندیم و روی انجام شد.

نتايج و بحث

خواص سطح و برخی از خواص نانوذرات به کار رفته در تهیه نانو کامپوزیت ها از جمله عوامل مؤثر بر سینتیک و اکنش های پلیمرشدن است [۲۱]. به همین منظور، ابتدا برخی خواص و شکل شناسی نانوذرات میان متخلخل سیلیکای ساخته شده ارزیابی شدند. ساختار ویژه این نانوذرات به کمک پراش پرتو X (XRD) بررسی شد (شکل ۱). یک پیک باریک و شدید در ناحیه ۲۵ برابر °۲۵ و نیز دو پیک با شدت کمتر در محدوده ۲۵ برابر °۳ تا °۵ تأییدکننده تهیه موفق نانوذرات میان متخلخل سیلیکای MCM-41 است [۲۲].

جدول ۳- نتایج حاصل از آزمون جذب و واجذب همدمای نیتروژن.

مساحت سطح، (m²/g) BET	مساحت سطح، (m²/g) Langmuir	قطر متوسط حفرہہا، 4V/A by BET (Å)
۱۳/۱۰۶۸	31/1898	VY/YA









500 nm (ب)

شکل ۲- تصاویر SEM ذرات میانمتخلخل سیلیکا با دو بزرگنمایی متفاوت.

نتایج حاصل از آزمون جذب و واجذب همدمای نیتروژن که در جدول ۳ ارائه شدهاند، نیز حاکی از مساحت سطح بسیار زیاد و قطر منافذ حدود m m برای نانوذرات تهیه شده است.

شکل شناسی و توزیع اندازه نانوذرات ساخته شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) بررسی شد. شکل ۲، دو تصویر با بزرگنمایی های متفاوت از نمونه های ساخته شده را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، ذرات در محدوده اندازه ۵۰۰ nm

شكل ٣- تصاوير TEM ذرات ميانمتخلخل سيليكا.

تا ۸۰۰ مقرار دارند، البته تعدادی ذرات با اندازههای بزرگتر (در حدود ۱۰۰۰ منیز مشاهده می شوند. در بزرگنمایی بیشتر متخلخلبودن ذرات و وجود حفرهها نیز به خوبی قابل مشاهده است. همچنین، ساختار متخلخل و وجود کانالهای منظم در نانوذرات تهیه شده به وسیله تصویر حاصل شده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) به اثبات می رسد (شکل ۳).

پس از تهیه نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا، پراکنش تصادفی آنها در







شکل ۴- رنگنگاشت GPC نمونه پلیاستیرن خالص و انواع نانوکامپوزیتهای آن: (الف) سامانه RATRP و (ب) سامانه SR&NI ATRP.

ماتریس پلیاستیرنی با به کارگیری پلیمرشدن درجا انجام شد. ساخت ماتریس های پلیاستیرنی نیز با استفاده از دو روش متفاوت آغاز معکوس و آغاز معکوس و نرمال همزمان انجام شد. طرح عمومی انجام واکنش های پلیمرشدن و تهیه نانوکامپوزیت ها در طرح ۳ نشان داده شده است. گفتنی است، نانوذرات تهیه شده پیش از استفاده در سامانه SR&NI ATRP اصلاح شده و سپس در سامانه وارد شدند.

با استفاده از دادههای حاصل از آزمون رنگنگاری ژل تراوایی (GPC) امکان محاسبه وزن مولکولی متوسط عددی، وزن مولکولی متوسط وزنی و نیز شاخص پراکندگی نمونههای پلیمری و نانوکامپوزیتی پس از جدایش نانوذرات از ماتریس پلیمری و حذف کاتالیزور فراهم می شود. در محاسبه نظری وزن مولکولی نیاز به داشتن درصد تبدیل است. بنابراین، وزن مولکولی عددی نظری از راه

دادههای حاصل از رنگنگاری گازی بهدست می آید. نتایج حاصل از آزمون GPC نشان می دهد، تمام نمونههای ساخته شده پیک یک تایی با توزیع باریک نشان دادند. نتایج حاصل از آزمون GPC برای سامانه RATRP در RATRP به ترتیب شکل ۴ – الف و ۴ – ب نشان داده شده است. همچنین، داده های استخراج شده از آنها نیز به ترتیب در جدولهای ۴ و ۵ آمده است. این جدولها وزنهای مولکولی و شاخص پراکندگی نمونه های پلیمری و نانوکامپوزیتی را نشان می دهند. توافق مناسب میان وزن مولکولی متوسط عددی تجربی و نظری، مقادیر عددی شاخص پراکندگی و تغییر رنگ محیط واکنش از سبز روشن به قهوهای روشن در ابتدای واکنش نشانگر کنترلپذیری فرایند پلیمرشدن است [۳،۴،۳۳].

با توجه به مقادیر ارائه شده در جدولهای ۴ و ۵ بهوضوح مشخص

	متوسط وزني وزن مولکولي	ن مولکولی (g/mol)	متوسط عددی وزر		
شاخص پراکن <i>د</i> گی	(g/mol)	تجربى	نظرى	درصد تبديل	نمونه
1/47	10/14	11177	9779	٨٩	PPS
1/V1	17744	VYIA	٨. ٢۶	VV	PSC 1
١/٨٩	11777	0954	V• AA	۶۸	PSC 2
۲/•۷	1.470	0.79	0074	۵۳	PSC 3

جدول ۴– نتایج حاصل از آزمون GPC برای سامانه RATRP.

زمان واکنش برای تمام نمونهها ۶ h است.

متوسط عددي وزن مولکولي (g/mol) متوسط وزني وزن مولكولي شاخص پراکن*دگی* درصد تبديل نمونه (g/mol) تجربى نظرى PPS 17.VA 9997 1/77 901. ٩٣ PSM 1 1/49 17717 1100 9.91 ٨V PSM 2 1/91 14791 ٨۴٨٩ AVQQ ٨۴ PSM 3 1/VA14010 1194 104V ٨٢

جدول ۵- نتایج حاصل از آزمون GPC برای سامانه SR&NI ATRP.

زمان واکنش برای تمام نمونهها V h است.

می شود، افزایش نانوذرات کروی میان متخلخل سیلیکا آثار قابل توجهی را بر پلیمرشدن اعمال کرده است. کاهش در مقدار تبدیل، کاهش متوسط عددی وزن مولکولی و افزایش شاخص پراکندگی (PDI) مهم ترین آثار این افزایش بودهاند. این تغییرات را می توان با توجه به سه نکته مهم توجیه کرد:

- با وجود این نانوذرات در محیط پلیمرشدن، رادیکالها و درشترادیکالهای تشکیل شده در محیط در اثر درگیرشدن و واکنشهای برگشتناپذیر با گروههای عاملی موجود در سطح نانوذرات در واکنش اختتام قرار گرفته و بدین ترتیب از مسیر اصلی فرایند خارج می شوند [۱۲،۱۴،۲۳]. واضح است که با افزایش مقدار نانوات در ماتریس پلیمری، شانس واکنشهای برگشتناپذیر نیز افزایش می یابد و به موازات آن مقدار تبدیل و وزن مولکولی

محصولات نيز كاهش بيشتري نشان ميدهند.

- از طرف دیگر، افزایش مقدار عددی شاخص پراکندگی با افزایش مقدار نانوذرات در محیط نیز با توجه به نقش آنها در محیط پلیمرشدن به عنوان ناخالصی که میتواند واکنشهای اختتام و انتقال زنجیر را افزایش دهد، بهراحتی قابل توجیه است. بدیهی است، با افزایش مقدار نانوذرات در ماتریس پلیمری، این افزایش در شاخص پراکندگی نیز واضحتر میشود. بنابراین، وجود نانوذرات تا حد کمی از ماهیت زندهبودن و کنترلپذیری پلیمرشدن نسبت به پلیمرشدن خالص استیرن میکاهد [۴،۲۴].

یلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم استیرن در مجاورت نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا: کاربرد فنون .

- مقدار تحرک و آزادی حرکت رادیکالها و درشترادیکالها در مجاورت نانوذرات میانمتخلخل کاهش مییابد و در نتیجه سرعت پلیمرشدن نیز کاهش مییابد. بنابراین، مقدار تبدیل و متوسط عددی



PSM 1 PSM 2

شکل ۵- دمانگاشتهای TGA نمونه پلیاستیرن خالص و انواع نانوکامپوزیتهای آن: (الف) سامانه RATRP و (ب) سامانه SR&NI ATRP.

入

RATRP				SR&NI ATRP					
T _x (°C)		خاکستر		Т _x (°С)			خاكستر		
T _{0.9}	T _{0.7}	T _{0.4}	(%)	نمونه	Т _{0.9}	T _{0.7}	T _{0.4}	(%)	نمونه
429	470	4.9	۶۰/۲	PPS	435	477	4.0	۲٧/۲	PPS
***	479	414	۵٩/٣	PSC 1	441	479	۴•۸	$\gamma_{\Lambda}/\gamma_{m}$	PSM 1
44V	4771	414	• ٩/۵	PSC 2	440	479	411	40/4	PSM 2
491	430	411	۶١/٨	PSC 3	401	لالمله	418	۳۰/۵	PSM 3

جدول ۶– نتایج حاصل از آزمون TGA.

وزن مولکولی به سمت مقادیر کمتر جابهجا می شود. طبیعی است که این اثر در درصدهای بیشتر نانوذرات به شکل آشکارتری نمایان می شود [۲۰].

پایداری گرمایی نمونه خالص پلی استیرن و نمونه های نانو کامپوزیتی با استفاده از آزمون گرماوزن سنجی (TGA) ارزیابی شد. نتایج آزمون TGA برای سامانه RATRP و سامانه SR&NI ATRP به ترتیب در شکل های ۵ – الف و ۵ – ب نشان داده شده است. محدوده دمایی استفاده شده برای تمام آزمون ها بین ۲۰°۳ تا ۲°۷۰۰ بوده است. همان طور که مشاهده می شود، پایداری گرمایی نمونه پلی استیرن خالص از تمام نمونه های نانو کامپوزیتی کمتر است و در نمونه های نانو کامپوزیتی نیز با افزایش مقدار نانو ذرات قرار داده شده در ماتریس پلیمری بهبود بیشتری در پایداری گرمایی حاصل می شود. در صد

خاکستر باقیمانده در دمای ۲^o۰۰ و نیز دماهای مربوط به تخریب درصدهای متفاوتی از نمونههای ساخته شده برای هر دو سامانه در جدول ۶ آمده است. گفتنی است، نمونه نانوذرات خالص نیز در نهایت مقدار ۲۲/۹۶٬ خاکستر پس از سوختن کامل برجای می گذارد. همان طور که در شکل ۵ دیده می شود، سه مرحله مجزا برای

تخریب نمونههای نانوکامپوزیتی میتوان درنطر گرفت:

- محدوده دمایی حدود ۲۰۰۰ که مربوط به خروج آب جذب شده روی نانوذرات است.
- محدوده دمایی میان ۲۰۰۰°-۲۰۰۰ که مربوط به خروج مواد فرار نظیر باقیمانده مونومر، گروههای عاملی و اولیگومرهای تشکیل شده است.



- مرحله اصلى تخريب كه مربوط به تخريب پليمر و نانو كاميوزيت هاست.

شکل ۶- دمانگاشتهای DSC نمونه پلیاستیرن خالص و انواع نانوکامپوزیتهای آن: (الف) سامانه RATRP و (ب) سامانه SR&NI ATRP.

ِشدن رادیکالی انتقال اتم استیرن در مجاورت نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا: کاربر

RATRP			SR&NI ATRP				
$T_{g}(^{o}C)$	M _n	PDI	نمونه	T _g (°C)	M _n	PDI	نمونه
۱۰۰/۹	11177	1/47	PPS	۱۰۰	901.	1/7V	PPS
۹۵/۸	VTIA	1/11	PSC 1	۸٩/٣	AVQQ	1/49	PSM 1
٩٢/٨	0994	١/٨٩	PSC 2	٨٨/۶	۸۴۸۹	1/91	PSM 2
۹١/۵	0.79	۲/•۷	PSC 3	۸۵/۳	1194	١/٧٨	PSM 3

جدول۷- نتایج حاصل از آزمون DSC.و برای سامانه SR&NI ATRP و RATRP.

شایان ذکر است، بهبود پایداری گرمایی نانوکامپوزیتها در مقایسه با نمونه خالص پلیاستیرن ناشی از پایداری گرمایی زیاد نانوذرات و نیز برهمکنش میان نانوذرات و ماتریس پلیمری است [۲۵].

نیز برهم کس میان کانودرات و مانویس پیهری است [سا]. دمای انتقال شیشهای نمونههای ساخته شده و نیز اثر نانوذرات و محدودیت فضایی ناشی از آن بر تحرک زنجیرهای پلیمری با آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) بررسی شد. محدوده دمای استفاده شده در این آزمونها دمای محیط تا $^\circ$ ۲۲۰ بوده است. در این آزمونها، ابتدا برای از بینبردن حافظه تاریخی، نمونهها از دمای محیط تا $^\circ$ ۲۲۰° گرماداده شدند. سپس، تا دمای محیط سرد شده و در نهایت برای اندازه گیری مقدار $^{}_{g}$ T مجدداً تا دمای $^\circ$ ۲۲۰ گرما داده شدند. نتایج حاصل برای سامانههای RATRP و RATRA SR&NI ATRP به ترتیب در شکل $^{}$ – الف و $^{}$ – $^\circ$ نشان داده شده است.

نتایج حاصل از آزمونهای DSC که در جدول ۷ خلاصه شدهاند، نشان می دهد با افزایش نانو ذرات مقدار _و T کاهش می یابد. با توجه به پراکنش نانو ذرات در ماتریس پلیمری و وجود برهم کنش میان آنها اگرچه انتظار می رود، مقادیر عددی _و T افزایش یابند، اما نتایج حاصل روند معکوسی را نشان می دهند. به طور عمده علت این کاهش را می توان به کم شدن مقادیر متوسط عددی وزن مولکولی و افزایش شاخص پراکندگی نمونه ها نسبت داد. بنابراین، به تدریج با افزایش مقدار شاخص پراکندگی و کاهش وزن مولکولی، این زنجیرها به

نوعی نقش نرمکنندگی را در سامانه نشان میدهند.

نتيجه گيري

پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم استیرن در مجاورت نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا با استفاده از روش پلیمرشدن درجا انجام شد. روش های RATRP و SR&NIATRP برای غلبه بر مشکلات اکسایش به کار برده شدند. مساحت سطح زیاد، شکل شناسی کروی، قطر منافذ حدود mm ۳ و نیز اندازه متوسط حدود mn ۹ رای نانوذرات میانمتخلخل سیلیکای تهیه شده به اثبات رسید. افزایش نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا به محیط پلیمرشدن در هر دو سامانه RATRP و میانمتخلخل سیلیکا به محیط پلیمرشدن در هر دو سامانه RATRP و میانمتخلخل سیلیکا به محیط پلیمرشدن در هر دو سامانه RATRP از محصولات می شود. همچنین، افزایش مقدار عددی IOP از ۲/۴۲ به ۲/۰۷ در سامانه RATRP و از ۲/۱۷ به ۱/۷۸ در سامانه IN SR&NI ATRP به محیط واکنش است. افزون بر این، بهبود قابل توجه در پایداری به محیط واکنش است. افزون بر این، مقدار $_{\rm g}$ آنها نیز با افزایش نانوذرات میانمتخلخل سیلیکا مشاهده شد.

مراجع

- Wei L., Hu N., and Zhang Y., Synthesis of Polymer-Mesoporous Silica Nanocomposites, *Materials*, 3, 4066-4079, 2010.
- Schaefer D.W. and Justice R.S., How Nano Are Nanocomposites?, *Macromolecules*, 40, 8501-8517, 2007.
- Khezri K., Haddadi-Asl V., Roghani-Mamaqani H., and Salami-Kalajahi M., Synthesis of Clay-Dispersed Poly(styrene-comethyl methacrylate) Nanocomposite via Miniemulsion Atom

Transfer Radical Polymerization: A Reverse Approach, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 2278-2286, 2012.

 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.

- Ji X., Hampsey J.E., Hu Q., He J., Yang Z., and Lu Y., Mesoporous Silica-Reinforced Polymer Nanocomposites, *Chem. Mater.*, 15, 3656-3662, 2003.
- Lin H.P., Cheng S., and Mou C.Y., Mesoporous Molecular Sieves MCM-41 with a Hollow Tubular Morphology, *Chem. Mater.*, 10, 581-589, 1998.
- Tanev P.T. and Pinnavaia T.J., Mesoporous Silica Molecular Sieves Prepared by Ionic and Neutral Surfactant Templating: A Comparison of Physical Properties, *Chem. Mater.*, 8, 2068-2079, 1996.
- Liu X., Sun H., and Yang Y., Rapid Synthesis of Highly Ordered Si-MCM-41, *J. Colloid Int. Sci.*, **319**, 377–380, 2008.
- Liu X., Sun H., Chen Y., Yang Y., and Borgna A., Preparation of Spherical Large-Particle MCM-41 with a Broad Particle-Size Distribution by a Modified Pseudomorphic Transformation, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 121, 73-78, 2009.
- Braunecker W. and Matyjaszewski K., Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93-146, 2007.
- Min K. and Matyjaszewski K., Atom Transfer Radical Polymerization in Aqueous Dispersed Media, *Cent. Eur. J. Chem.*, 7, 657-674, 2009.
- Khezri K., Haddadi-Asl V., Roghani-Mamaqani H., and Salami-Kalajahi M., Synthesis and Characterization of Exfoliated Poly(styrene-*co*-methyl methacrylate) Nanocomposite via Miniemulsion Atom Transfer Radical Polymerization: An Activators Generated by Electron Transfer Approach, *Polym. Compos.*, **32**, 1979-1987, 2011.
- Roghani-Mamaqani H., Najafi M., Haddadi-Asl V., and Salami-Kalajahi M., Preparation of Polystyrene Nanocomposite by In Situ Atom Transfer Radical Polymerization: Study of Polymerization Kinetics in the Presence of Clay, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, 22, 261-272, 2009.
- Khezri K., Haddadi-Asl V., Roghani-Mamaqani H., and Salami-Kalajahi M., Encapsulation of Organomodified Montmorillonite with PMMA via In Situ SR&NI ATRP in Miniemulsion, J. Polym. Res, 19, 2012.
- Yi Z., Pan K., Jiang L., Zhang J., and Dan Y., Copper-based Reverse ATRP Process of Styrene in Mixed Solvents, *Eur. Polym. J.*, 43, 2557-2563, 2007.
- 16. Hong C.Y., Li X., and Pan C.Y., Grafting Polymer Nanoshell

onto the Exterior Surface of Mesoporous Silica Nanoparticles via Surface Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization, *Eur. Polym. J.*, **43**, 4114-4122, 2007.

- Blas H., Save M., Boissiere C., Sanchez C., and Charleux B., Surface-Initiated Nitroxide-Mediated Polymerization from Ordered Mesoporous Silica, *Macromolecules*, 44, 2577-2588, 2011.
- Kruk M., Dufour B., Celer E.B., Kowalewski T., Jaroniec M., and Matyjaszewski K., Grafting Monodisperse Polymer Chains from Concave Surfaces of Ordered Mesoporous Silicas, *Macromolecules*, 41, 8584-8591, 2008.
- Ver Meer M.A., Narasimhan B., Shanks B.H., and Mallapragada S.K., Effect of Mesoporosity on Thermal and Mechanical Properties of Polystyrene/Silica Composites, *ACS Appl. Mater. Int.*, 2, 41-47, 2010.
- Sarsabili M., Parvini M., Salami-Kalajahi M., and Asfadeh A., Effect of MCM-41 Nanoparticles on the Kinetics of Free Radical and RAFT Polymerization of Styrene, *Iran. Polym. J.*, 22, 155-163, 2013.
- Rahimi-Razin S., Salami-Kalajahi M., Haddadi-Asl V., and Roghani-Mamaqani H., Effect of Different Modified Nanoclays on the Kinetics of Preparation and Properties of Polymer-based Nanocomposites, *J. Polym. Res.*, **19**, 9954-9970, 2012.
- Teymouri M., Samadi-Maybodi A., and Vahid A., A Rapid Method for the Synthesis of Highly Ordered MCM-41, *Int. Nano Lett.*, 1, 34-37, 2011.
- Khezri K., Haddadi-Asl V., Roghani-Mamaqani H., and Salami-Kalajahi M., Preparation of Monodisperse Polystyrene/ Clay Nanocomposite Latexes via In Situ Reverse Atom Transfer Radical Polymerization in a Miniemulsion System, *Petrol. Res.*, 22, 14-27, 2012
- Salami-Kalajahi M., Haddadi-Asl V., Rahimi-Razin S., Behboodi-Sadabad F., Najafi M., and Roghani-Mamaqani H., A Study on the Properties of PMMA/Silica Nanocomposites Prepared via RAFT Polymerization, *J. Polym. Res.*, **19**, 9793-9804, 2012.
- Subramania S., Choia S.W., Lee J.Y., and Kim J.H., Aqueous Dispersion of Novel Silylated (polyurethane-acrylic hybrid/ clay) Nanocomposite, *Polymer*, 48, 4691-4703, 2007.