

# Poly(styrene-co-butyl acrylate)/Clay Nanocomposite Latexes Synthesized via *In Situ* Atom Transfer Radical Polymerization in Miniemulsion: Activators Generated by Electron Transfer Approach

L. Hatami<sup>1</sup>, V. Haddadi-Asl<sup>2\*</sup>, H. Roghani-Mamaqani<sup>2</sup>, L. Ahmadian-Alam<sup>1</sup>,  
M. Salami-Kalajahi<sup>2</sup>

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

Received 6 December 2010, accepted 30 April 2011

## ABSTRACT

Water born poly(styrene-butyl acrylate)/clay nanocomposite latexes were synthesized by a novel initiating system of activators generated by electron transfer (AGET) in a system of atom transfer radical polymerization (ATRP). Initially, the clay was swelled in a mixture of styrene, butyl acrylate, and hexadecane. The mixture was then sonicated to obtain a stable miniemulsion. To synthesize poly(styrene-butyl acrylate)/clay nanocomposite latexes, the reducing agent (ascorbic acid) was added dropwise to the reactor (to reduce termination reactions). Particle size and particle size distribution of resulting nanocomposite latexes were determined by dynamic light scattering (DLS). These latex particles were produced with diameters in the size range of 138-171 nm. In addition, the increase in clay content led to increased particles size. Number and weight-average molecular weights of the resultant copolymer nanocomposites and their molecular weight distributions were determined by gel permeation chromatography. The narrow molecular weight distribution of the nanocomposites is an indication of a successful ATRP which was accomplished in miniemulsion formation. Using <sup>1</sup>H NMR, copolymers were characterized and the mol ratios of monomers in copolymer composition were calculated. X-Ray diffraction and transmission electron microscopy results showed the mixed intercalated and exfoliated morphologies of nanocomposites in which homogeneous distributions of clay layers in the polymer matrix have been achieved.

### Key Words:

AGET ATRP, nanocomposite, miniemulsion, poly(styrene-co-butyl acrylate), aqueous latex

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: haddadi@aut.ac.ir

# سنتر و تعیین مشخصات لاتکس های نانوکامپوزیت پلی (استیرن -کو- بوتیل آکریلات) - خاک رس به روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم در جا در محیط ریزامولسیون: استفاده از فعال کننده تولید شده با انتقال الکترون

لیلا حاتمی<sup>۱</sup>، وحید حدادی اصل<sup>۲\*</sup>، حسین روغنی ممقانی<sup>۲</sup>، لیلا احمدیان علم<sup>۱</sup>، مهدی سلامی کلجاهی<sup>۲</sup>

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

دریافت: ۸۹/۹/۱۵، پذیرش: ۹۰/۲/۱۰

## چکیده

لاتکس آبی نانوکامپوزیت پلی (استیرن -کو- بوتیل آکریلات) - خاک رس به روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم در جا با استفاده از فعال کننده تولید شده از راه انتقال الکترون (AGET ATRP) سنتز شد. ابتدا لایه های خاک رس در مخلوط استیرن، بوتیل آکریلات و هگزادکان متورم شدند. سپس، اختلاط مخلوط نهایی برای دست یابی به ریزامولسیون پایدار با فراصوت دهی انجام شد. برای تهیه لاتکس نانوکامپوزیت پلی (استیرن -کو- بوتیل آکریلات) - خاک رس، عامل کاهنده آسکوربیک اسید قطره قطره برای کاهش واکنش های پایان به ریزامولسیون پایدار حاوی خاک رس در راکتور اضافه شد. اندازه ذرات و توزیع آنها به روش پراکندگی نور لیزر اندازه گیری شد. اندازه ذرات نهایی لاتکس ها در محدوده ۱۷۱-۱۳۸ nm بود. اندازه ذرات در نانوکامپوزیت ها، با افزایش درصد خاک رس افزایش یافت. متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی پلیمرهای حاصل و توزیع آنها با روش رنگ نگاری ژل تراوایی معین شد. توزیع باریک وزن مولکولی نشان دهنده انجام موفق پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم در ریزامولسیون بود. با توجه به نتایج طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته، کوپلیمرهای سنتز شده شناسایی و درصد مولی هر یک از مونومرها در ترکیب کوپلیمر محاسبه شد. نتایج آزمون پراش پرتو X و میکروسکوپ الکترونی عبوری، دست یابی به ترکیبی از ساختار ورقه ای و ساختار بین لایه ای منظم و نیز توزیع یکنواخت نانوذرات خاک رس را در بستر پلیمری نشان داد.

## واژه های کلیدی

فعال کننده تولید شده با انتقال الکترون، پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم، نانوکامپوزیت، ریزامولسیون، پلی (استیرن -کو- بوتیل آکریلات)، لاتکس آبی

\* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

## مقدمه

در سال های اخیر، تولید نانوکامپوزیت های پلیمری به دلیل افزایش خواص مانند بهبود خواص مکانیکی [۱]، کاهش نفوذپذیری در برابر گازها [۲]، بهبود خواص گرمایی [۳]، مقاومت در برابر اشتعال [۴] و خواص ضد خوردگی [۵] توجه ویژه ای را به خود جلب کرده است. انواع روش های سنتز نانوکامپوزیت پلیمر - خاک رس شامل پلیمر شدن درجا، اختلاط مذاب پلیمر و روش اختلاط در محلول است. در روش پلیمر شدن درجا، مونومر به عنوان عامل متورم کننده لایه های سیلیکات در خاک رس استفاده می شود. سپس، با انجام پلیمر شدن و تشکیل زنجیرهای پلیمر در بین ورقه های خاک رس، امکان جدایش لایه های خاک رس از یکدیگر و توزیع یکنواخت لایه های خاک رس در بستر پلیمر وجود دارد. در نتیجه، امکان تهیه ساختار پراکنشی و ایجاد خواص بهتر برای نانوکامپوزیت پلیمر - خاک رس فراهم می شود [۶]. در روش اختلاط مذاب، پلیمر مذاب و خاک رس با هم مخلوط می شوند، اما امکان وارد کردن درصد زیاد خاک رس وجود ندارد [۷]. به کمک روش در محلول، محلول پلیمر و خاک رس با هم مخلوط می شوند. این روش به علت آثار نامطلوب زیست محیطی، گرانی حلال و نیز کیفیت ضعیف پخش لایه های خاک رس در زمینه پلیمری از لحاظ صنعتی زیاد مناسب نیست [۸].

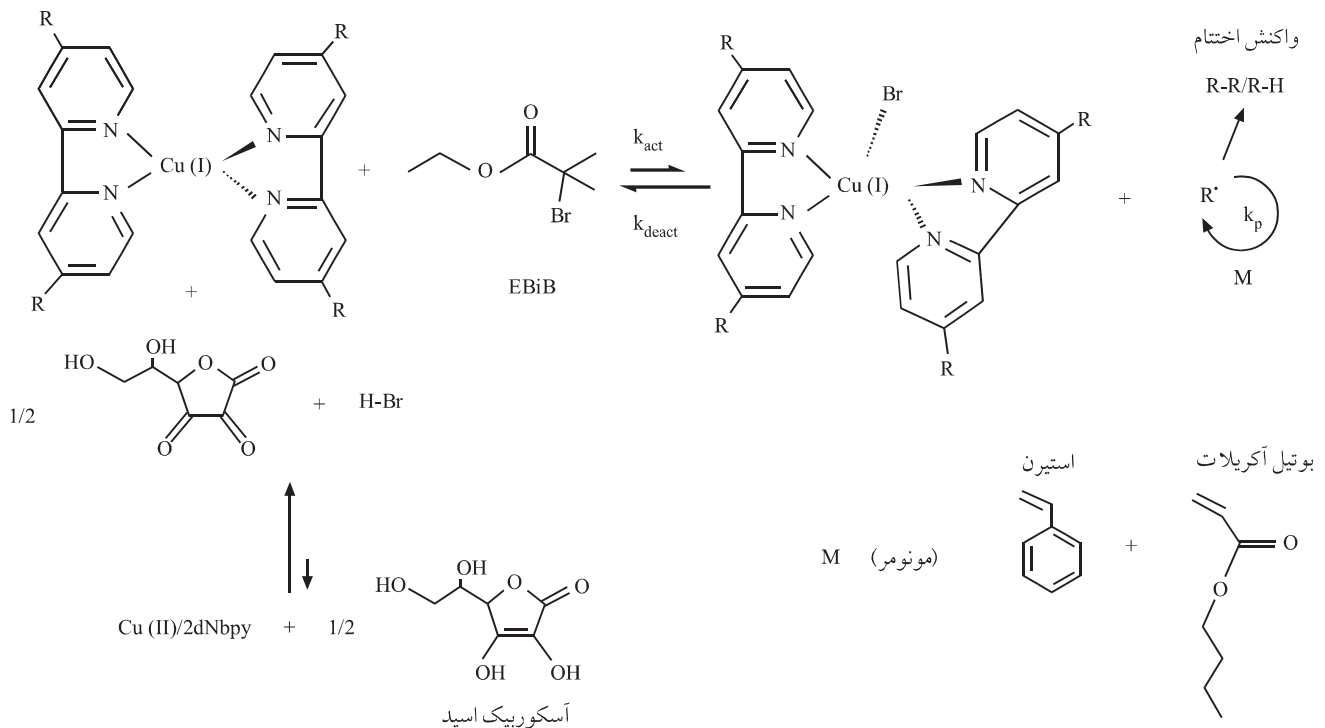
در صنعت، تولید نانوکامپوزیت های پلیمر - خاک رس در محیط آبی به دلیل قیمت کمتر، آسانی فراورش محصول، گرانی کم محلول، سازگاری محیط آبی با محیط زیست و کاربرد این نوع لاتکس ها در تولید رنگ، چسب و پوشش سطوح [۹، ۱۰] در مقایسه با تولید نانوکامپوزیت ها به روش های توده [۱۱] و در محلول [۱۲] مطلوب تر است. لاتکس آبی نانوکامپوزیت های پلیمری که با روش پلیمر شدن درجا در سامانه ریزامولسیون [۱۳، ۱۴] تهیه می شود، در مقایسه با سامانه های تعلیقی [۱۵] و امولسیون [۱۶]، ویژگی های برتری دارد. این ویژگی ها عبارتند از: پایداری کلوییدی حین واکنش و پس از آن به علت هسته گذاری قطره ای، جادهی نانوذرات معدنی مانند تیتانیم دی اکسید [۱۷]، کربن سیاه [۱۸] و حتی سیلیکات های لایه ای (مانند خاک رس) [۱۹] درون ذرات پلیمری، توزیع یکنواخت تر نانوذرات خاک رس در بستر پلیمر و پلیمر شدن مونومر های بسیار آب گریز که امکان پلیمر شدن آنها در سامانه امولسیونی وجود ندارد. بنابراین، روش ریزامولسیون بهترین روش برای سنتز لاتکس نانوکامپوزیت پلیمر - خاک رس است [۹]. پلیمر شدن ریزامولسیونی فرایندی است که در آن قطره های پایدار با ابعاد ۵۰-۵۰۰ nm به کمک عامل فعال سطحی، یک ماده آب گریز (مانند هگزادکان) و امواج فراصوت ایجاد شده و سپس پلیمر می شوند [۲۰].

امروزه با استفاده از روش های پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده - زنده (CLRP) که شامل پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم [۲۱]، پلیمر شدن انتقال به زنجیر افزایش - جدایشی برگشت پذیر (RAFT) [۲۲] و پلیمر شدن رادیکال آزاد پایدار (SFRP) [۲۳] است، امکان تولید انواع کوپلیمرهای شانه ای، ستاره ای، پیوندی و انواع ترکیب های پلیمری یکنواخت مانند گرادپانت و قطعه ای و نیز سنتز درشت مولکول هایی با ساختار مولکولی کنترل شده همراه با توزیع وزن مولکولی باریک فراهم می شود که با روش پلیمر شدن رادیکالی آزاد امکان پذیر نیست.

از بین روش های پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده - زنده که ذکر شد، ATRP مزایایی دارد که عبارتند از: تولید پلیمرهایی با عاملیت مناسب انتهای زنجیر (اغلب یک اتم هالید) که قابلیت شرکت در انواع دیگری از واکنش ها را دارد، امکان تولید کوپلیمرهای خالص قطعه ای و گرادپانت و نیز تولید انواع ساختارهای پیچیده نانو مواد و نانوکامپوزیت پلیمری [۲۴]. در بین انواع سامانه های شروع ATRP مانند شروع معمولی، معکوس، هم زمان معمولی و معکوس (SR&NI) و فعال کننده تولید شده با انتقال الکترون (AGET)، روش AGET به دلیل استفاده از مقدار مس کمتر، تولید کوپلیمرهای خالص و توزیع وزن مولکولی باریک تر به تازگی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است.

در سامانه ریزامولسیون، باید از سامانه شروعی برای ATRP استفاده شود که کاتالیزور آن در مجاورت هوا و حین فرایند ریزامولسیون سازی با امواج فراصوت، غیرفعال نشود. به دلیل مزایای ذکر شده، روش ATRP AGET با استفاده از کاتالیزور مس با درجه اکسایش بیشتر (که به هوا حساس نیست) گزینه مناسبی برای استفاده در سامانه ریزامولسیون است [۲۵]. در روش ATRP AGET، کاتالیزور با درجه اکسایش بیشتر  $Cu(II)/L_m$ ، به وسیله عامل کاهنده مانند آسکوربیک اسید (محلول در آب) یا اتیل ۲- هگزانوات قلع (محلول در فاز آلی)، به  $Cu(I)/L_m$  تبدیل می شود و پس از آن واکنش ATRP معمولی از سر گرفته می شود. ATRP بر اساس تعادل بین گونه های فعال (کاتالیزور  $Cu(I)/L_m$  و رادیکال آزاد در حال رشد) و غیرفعال  $Cu(II)/L_m$  با ثابت سرعت های  $k_{act}$  و  $k_{deact}$ ، به ترتیب برای واکنش های فعال سازی غیرفعال سازی است. به علت وجود تعادل، رادیکال آزاد در مدت زمان فعال سازی اجازه رشد می یابد. از آن جا که غلظت رادیکال کم است، واکنش های پایان بسیار اندک اند و سامانه پلیمر شدن خاصیت زنده بودن را نشان می دهد [۲۶، ۲۴]. در طرح ۱ ساز و کار روش AGET ATRP نشان داده شده است.

مطالعات زیادی روی تهیه لاتکس نانوکامپوزیت ها در سامانه ریزامولسیون انجام شده است. Putlitz و همکاران، از نانوذره SH



طرح ۱ - ساز و کار فعال کننده تولید شده با انتقال الکترون برای پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم.

افزون بر توزیع مناسب نانولایه های خاک رس در بستر پلیمری نانوکامپوزیت ها، می توان خواص بستر پلیمر را با استفاده از روش های پلیمر شدن رادیکالی زنده بهبود بخشید. با استفاده از روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم سنتز پلیمرهایی با وزن مولکولی کنترل شده، شاخص پراکندگی کم (کمتر از ۷۵) و کوپلیمرهایی با ترکیب یکنواخت (به علت کاهش واکنش های پایان) امکان پذیر است. توزیع وزن مولکولی (PDI) کم بستر پلیمر اثر فراوانی بر خواص نانوکامپوزیت دارد. به طور مثال، پلیمری با توزیع وزن مولکولی کم، به علت مشابه بودن طول زنجیرهای پلیمری آن خواص گرمایی بهتری نشان می دهد. زیرا در پلیمرهای با PDI زیاد، با افزایش دما ابتدا زنجیرهای کوچک تخریب می شوند و تخریب زنجیرهای بزرگ تر را آسان می کنند. لاتکس آبی نانوکامپوزیت های پلیمر - خاک رس که تا کنون در محیط های پراکنده سنتز شده اند، اکثراً با روش پلیمر شدن رادیکال آزاد به دست آمده است. پلیمرهای سنتز شده با این روش پلیمرهایی با شاخص پراکندگی زیاد و وزن مولکولی کنترل نشده هستند. به طور مثال، Tong و همکاران نانوکامپوزیت پلی استیرن - خاک رسی را سنتز کردند که شاخص پراکندگی بستر پلیمری آن در محدوده ۶/۳-۵/۶ بود [۱۳]. بنابراین در کار پژوهشی حاضر، با ترکیب روش پلیمر شدن

Optigel (گونه سیلیکات منیزیم دار) برای تهیه لاتکس پلی استیرن و پلی (بوتیل آکریلات) استفاده کردند [۲۰].

Diacoua و همکاران، نانوکامپوزیت های آکرلیک را با روش پلیمر شدن رادیکالی آزاد در سامانه ریزامولسیون با استفاده از کلویزیت Cloisite 30B)30B) سنتز کردند. لاتکس سنتزی آنها پایدار بود و لایه های خاک رس در سطح ذرات ریزامولسیون قرار گرفتند [۱۴]. سنتز لاتکس نانوکامپوزیت پلیمر - خاک رس در سامانه ریزامولسیون، با روش پلیمر شدن RAFT توسط Samakande و همکاران گزارش شده است. آنها نانوکامپوزیت پلی استیرن را با عامل RAFT متصل به سطح مونت موریلونیت (MMT)، در سامانه ریزامولسیون سنتز کردند [۲۷].

Wu و همکاران زنجیرهای پلی استیرن متصل به لبه های خاک رس را با روش ATRP سنتز کردند. سپس، این نانوذرات به علت دارا بودن سطح آب دوست و لبه های آب گریز، به عنوان پایدارکننده در سامانه پیکرینگ تعلیقی استفاده شدند [۲۸]. در محیط های دیگر مانند توده، Zhao و همکاران سنتز پلی (استیرن - کو - بوتیل آکریلات) - خاک رس را با روش ATRP گزارش کرده اند [۲۹]. اما تاکنون، گزارشی در زمینه تهیه لاتکس نانوکامپوزیت پلیمر - خاک رس به روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم در سامانه ریزامولسیون ارائه نشده است.

پراکندگی نور لیزر ZS 90 Malvern Nano Zetasizer, ساخت انگلستان، برای تهیه ریزامولسیون دستگاه فراصوت کاونده دار، ۲۰ kHz، Hielscher UIP1000hd ساخت آلمان، برای شناسایی ترکیب شیمیایی کوپلیمر و تعیین درصد مولی مونومرها طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته Bruker و برای برداشت الگوهای پراش پرتو X (XRD) رس، پلی (استیرن - کو - بوتیل آکریلات) و نانوکامپوزیت‌ها پراش سنج Philips ساخت ژاپن به کار گرفته شد.

میکروسکوپ الکترون عبوری Philips EM 120 که با ولتاژ شتاب یافته ۸۰ kV کار می‌کرد، به کار گرفته شد. نمونه نانوکامپوزیت با ضخامت ۱۰۰ nm، به وسیله دستگاه Ultramicrotome مدل OMU 3 تهیه شد.

## روش‌ها

### تهیه ریزامولسیون

در تهیه ریزامولسیون نمونه بدون خاک رس، مونومرها و هگزادکان برای مدتی هم خوردند و در تهیه نانوکامپوزیت‌ها مخلوط مونومرها (استیرن و بوتیل آکریلات)، هگزادکان و خاک رس (Cloisite 30B) به مدت ۲۴ h هم خورد. سپس،  $\text{CuBr}_2$  و dNbpy در دمای محیط به مخلوط قبلی اضافه شد و محلولی همگن به رنگ سبز (تشکیل کاتالیزور  $\text{Cu(II)/2dNbpy}$ ) به دست آمد. پس از این مرحله، آغازگر (EBiB) به محلول اضافه شد. به طور هم‌زمان، محلول آبی با حل کردن مقدار مشخصی از عامل فعال سطحی کاتیونی (CTAB) در آب تهیه شد. سپس همراه با هم زدن شدید، فاز آلی به آرامی به فاز آبی در مدت ۳۰ min اضافه شد. در نهایت، ریزامولسیون پایدار با استفاده از امواج فراصوت با بسامد ۲۰ kHz و توان ۸۵٪ به مدت ۱۶ min، در حمام آب و یخ برای جلوگیری از شروع گرمایی پلیمر شدن به دست آمد.

### کوپلیمر شدن استیرن و بوتیل آکریلات به روش ATRP در محیط

#### ریزامولسیون

ریزامولسیون به دست آمده فوراً به راکتور شیشه‌ای دو جداره سه دهانه مجهز به چکالنده، ورودی گاز نیتروژن و یک دهانه با درپوش لاستیکی، انتقال داده شد. پس از این که گاز نیتروژن به مدت ۳۰ min به راکتور وارد شد، دمای واکنش تا  $90^\circ\text{C}$  افزایش یافت و ۱۳٪ از محلول آبی کاهنده (آسکوربیک اسید) به آرامی به مدت ۱۵ min برای شروع پلیمر شدن به راکتور اضافه شد. رنگ محلول از سبز به قهوه‌ای کم رنگ تغییر یافت که نشانه تبدیل کاتالیزور  $\text{Cu(II)}$  به  $\text{Cu(I)}$  است. باقی مانده محلول کاهنده طی ۲ h قطره قطره به محیط واکنش اضافه شد. در انتهای واکنش،

رادیکالی انتقال اتم و پلیمر شدن ریزامولسیونی، امکان سنتز نانوکامپوزیت پلیمر - خاک رس با بستر پلیمر دارای شاخص پراکندگی کم و وزن مولکولی کنترل شده فراهم شد. هم‌چنین، برای اولین بار سنتز ذرات نانوکامپوزیت پلی (استیرن - کو - بوتیل آکریلات) - خاک رس با روش ATRP در سامانه ریزامولسیون و بررسی خواص و مشخصات آن گزارش شده است. در این روش زنده، پایداری لاکس عامل مهمی است. مناسب‌ترین گزینه به عنوان عامل فعال سطحی، عامل فعال سطحی کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) است که پایداری کلوییدی را در دمای بالا (برخلاف ناپایداری عامل فعال سطحی غیر یونی مانند Brij 98 در دماهای بالا) فراهم می‌کند و نیز مزاحمتی برای کاتالیزور ATRP ندارد [۳۰]. عامل مهم دیگر، انتخاب لیگاند مناسب برای سامانه پراکنده مانند ریزامولسیون این است که باید لیگاند به مقدار مناسب آب‌گریز باشد تا از قطره ریزامولسیون که محل واکنش است، خارج نشود. بدین منظور در پژوهش حاضر، از لیگاند بسیار آب‌گریز dNbpy (۴،۴ - دی (۵ - نونیل) - ۴،۴ - بی پیریدین) استفاده شده است. با توجه به این که آسکوربیک اسید عامل کاهنده قوی است، این اسید قطره قطره به راکتور اضافه شد تا غلظت رادیکال‌های تولید شده و واکنش‌های پایان به کمترین مقدار برسد.

## تجربی

### مواد

استیرن (۹۹٪، Aldrich) و بوتیل آکریلات (۹۹٪، Aldrich) از ستون پر شده با آلومینا برای حذف بازدارنده عبور داده شدند. برای حذف آب موجود در ساختار خاک رس (Cloisite 30B, Southern Clay Products)، این خاک به مدت چند ساعت در گرم‌خانه خلاء در دمای  $40^\circ\text{C}$  قرار گرفت. مس (II) برمید ( $\text{CuBr}_2$ ، ۹۷٪، ۴،۴ - دی (۵ - نونیل) - ۴،۴ - بی پیریدین (dNbpy، ۹۹٪)، اتیل آلفابروماید بوتیرات (EBiB، ۹۷٪)، آسکوربیک اسید (۹۹٪)، هگزادکان (HD، ۹۹٪) و تتراهیدروفوران (THF) همگی محصول Aldrich و ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB، ۹۹٪) محصول Merck بدون خالص‌سازی استفاده شدند.

### دستگاه‌ها

برای اندازه‌گیری متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی کوپلیمرها و توزیع آن رنگ‌نگار ژل تراوای GPC، Waters 2000، برای اندازه‌گیری قطر ذرات و قطره‌های ریزامولسیون و توزیع اندازه آنها دستگاه

از ۳٪ تخمین زده شد. مقادیر شاخص پراکندگی (PDI) گزارش شده، به وسیله دستگاه به دست آمده است و به آن شاخص پراکندگی Malvern گفته می‌شود. قطر میانگین قطره‌ها و ذرات با استفاده از معادله استوکس - انشتین (معادله ۱) محاسبه شد:

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (1)$$

که در این معادله،  $d(H)$  قطر هیدرودینامیک،  $D$  ثابت ضریب نفوذ،  $k$  ثابت بولتزمن،  $T$  دمای مطلق و  $\eta$  گرانیوی محیط است. برای اندازه‌گیری قطر ذرات، ابتدا نمونه‌های ریزامولسیون با محلول آبی عامل فعال سطحی با همان غلظتی که برای تهیه ریزامولسیون اولیه به کار رفته بود، برای جلوگیری از اثر رقت روی اندازه ذرات، رقیق شدند. تهیه ریزامولسیون با استفاده از دستگاه فراصوت کاونده دار انجام شد. ترکیب کوپلیمر و تبدیل جزئی هر یک از مونومرها با استفاده از روش طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) برای نمونه پلیمر خشک شده و نمونه‌های استخراج شده از نانوکامپوزیت‌ها به دست آمد. ابتدا، نمونه‌ها در حلال کلروفرم دوتریم دار ( $CDCl_3$ ) حل شدند. سپس، طیف آنها با دستگاه طیف‌سنج  $^1H$  NMR با بسامد ۳۰۰ MHz جمع‌آوری شد.

به ازای هر نمونه تعداد ۱۰ پویش با تأخیر زمانی ۱s انجام شد. الگوهای پراش پرتو X (XRD) خاک رس، پلی (استیرن - کو - بوتیل آکریلات) و نانوکامپوزیت‌ها در محدوده زاویه ۱۰-۲۰ درجه و با استفاده از پراش پرتو X با طول موج ۰/۱۵۴۰۶ nm در دمای محیط به دست آمد. ولتاژ و جریان دستگاه به ترتیب برابر با ۴۰ kV و ۳۰ mA تنظیم شد. نوع پراش سنج PW1840 و زمان به ازای هر مرحله ۰/۲s بود. بازتاب فاصله گالری ( $d_{001}$ ) در نمونه‌ها از معادله برگ (معادله ۲)، به کمک زوایای به دست آمده در محدوده ۱۰-۲۰ درجه محاسبه شد:

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

که در این معادله،  $\lambda$  طول موج پرتو  $Cu K_{\alpha}$  (۰/۱۵۴۰۶ nm)،  $\theta$  زاویه برخورد پرتو X و  $n$  درجه پراش است. توزیع نانوذرات خاک رس در زمینه پلیمری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری که با ولتاژ شتاب یافته ۸۰ kV کار می‌کرد، مشاهده شد. نمونه نانوکامپوزیت با ضخامت ۱۰۰ nm، به وسیله دستگاه Ultramicrotome تهیه شد.

کوپلیمر شدن با قرار گرفتن محلول ریزامولسیون در حمام آب و یخ و در مجاورت هوا متوقف شد. جدول ۱ فرمول‌بندی مواد استفاده شده طی پلیمر شدن را نشان می‌دهد.

### حذف کاتالیزور و خاک رس

برای حذف کاتالیزور، نمونه‌ها در حلال تتراهیدروفوران حل و از یک ستون پر شده با آلومینیم اکسید عبور داده شدند. در نمونه‌های حاوی خاک رس، بخشی از خاک رس نیز علاوه بر کاتالیزور در ستون آلومینیم اکسید باقی ماند که برای حذف این باقی‌مانده، نمونه‌ها از صافی ۰/۲  $\mu m$  عبور داده شدند.

### تعیین مشخصات

مقدار تبدیل مونومر با روش وزن‌سنجی معین شد. متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی کوپلیمرها و توزیع آن با روش رنگ‌نگاری ژل تراوایی با آشکارسازی بر اساس شاخص شکست مشخص شد. ستون‌های استفاده شده به طور متوالی به هم وصل شدند (۱۰۰۰۰ Å، ۱۰۰۰۰ Å، ۵۰۰ Å، ۱۰  $\mu m$  PLGel). از ماده مرجع پلی استیرن استاندارد و حلال تتراهیدروفوران با سرعت ۱ L/min استفاده شد. اندازه قطر ذرات و قطره‌های ریزامولسیون و توزیع اندازه آنها با دستگاه پراکندگی نور لیزر با زاویه پراکندگی ۱۷۶/۱ اندازه‌گیری شد. قطر گزارش شده، اندازه متوسط ذره بر اساس شدت - وزن (z-average) ذرات است و حاصل متوسط دو مرتبه اندازه‌گیری است که مقدار خطای دستگاه کمتر

جدول ۱ - فرمول‌بندی AGET ATRP برای سنتز لاتکس آبی نانوکامپوزیت پلی (استیرن - کو - بوتیل آکریلات) - خاک رس در دمای ۹۰°C.

اجزا	مواد	مقدار (g/mol)
مونومرها	استیرن و بوتیل آکریلات	۶/۴ mL و ۳/۴ mL (۷۹/۳۲۱ mmol)
کمک سطح فعال	هگزادکان	۰/۳۳۵ g (۷۴۸ mmol)، ۳/۸ wt % <sup>ا</sup>
خاک رس	کلوزیت 30B	۰/۵ و ۱ wt % <sup>ب</sup>
آغازگر	EBiB	۰/۰۶ mL (۰/۳۹۷ mmol)
کاتالیزور فلز واسطه	CuBr <sub>2</sub>	۰/۰۸۹ g (۰/۳۹۷ mmol)
لیگاند	dNbpy	۰/۳۳۴ g (۰/۷۹۴ mmol)
عامل کاهنده	آسکوربیک اسید	۰/۰۴۹ g / ۱ mL (۰/۳۷۸ mmol) <sup>ب</sup>
فاز آبی	آب	۵۰ mL
عامل فعال سطحی	CTAB	۰/۳۱۰ g (۱۷mM)، ۳/۵ wt % <sup>ا</sup>

(ا) نسبت به مونومر، (ب) در ۱ mL آب یون زدوده و (ج) نسبت به آب یون زدوده.

## نتایج و بحث

رشد می شود [۳۳]. با وجود کاهش درصد تبدیل، مقدار PDI نمونه ها زیاد تغییر نکرده است و بین ۱۷۶-۱۷۸ است که نشان می دهد، خاک رس اثر زیادی بر مقدار شاخص پراکندگی کوپلیمرها ندارد.

در شکل ۱ توزیع وزن مولکولی پلیمرها نشان داده شده است. کوپلیمرها دارای توزیع وزن مولکولی باریک هستند. در توزیع وزن مولکولی مربوط به PSBN2، قله ای در وزن مولکولی های بیشتر دیده می شود که مربوط به وجود خاک رس است. نانولایه های خاک رس، واکنش انتقال زنجیر و پایان رادیکال در حال رشد را افزایش می دهند [۱۳] و منجر به ایجاد قله ای کوچک در درصدهای وزنی بیشتر خاک رس (۲٪) می شوند.

اندازه ذرات و قطره ها و شاخص پراکندگی لاتکس پلی (استیرن - کو - بوتیل آریلات) و نانوکامپوزیت های سنتز شده در سامانه ریزامولسیون، با دستگاه DLS اندازه گیری شد. توزیع اندازه ذرات لاتکس در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به شکل، ذرات لاتکس دارای توزیع اندازه باریک هستند. نتایج حاصل در جدول ۳ آمده است. با افزایش درصد خاک رس، اندازه ذرات از ۱۳۸ تا ۱۷۱ nm افزایش می یابد. هم چنین، افزودن نانولایه های خاک رس باعث افزایش شاخص پراکندگی ذرات از ۰/۱۱۳ تا ۰/۲۸۵ می شوند. توزیع اندازه ذرات خاک رس باعث می شود تا بخشی از نانولایه های خاک رس درون ذرات لاتکس یا روی سطح آنها قرار گیرند. نانولایه های خاک رس که درون ذرات قرار می گیرند (ذرات خاک رس با ابعاد کوچک تر از اندازه ذرات لاتکس)، به علت

متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی و هم چنین شاخص پراکندگی (PDI) پلی (استیرن - کو - بوتیل آریلات) و نانوکامپوزیت های آن با استفاده از داده های آزمون رنگ نگاری ژل تراوایی به دست آمد که نتایج آن در جدول ۲ آمده است. علامت اختصاری PSB نشان دهنده پلی (استیرن - کو - بوتیل آریلات) و علائم اختصاری PSBN0.5، PSBN1، PSBN2 به ترتیب نشان دهنده نانوکامپوزیت پلی (استیرن - کو - بوتیل آریلات) با ۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی خاک رس نسبت به مونومر است. وزن مولکولی متوسط عددی نظری از معادله (۳) محاسبه شد:

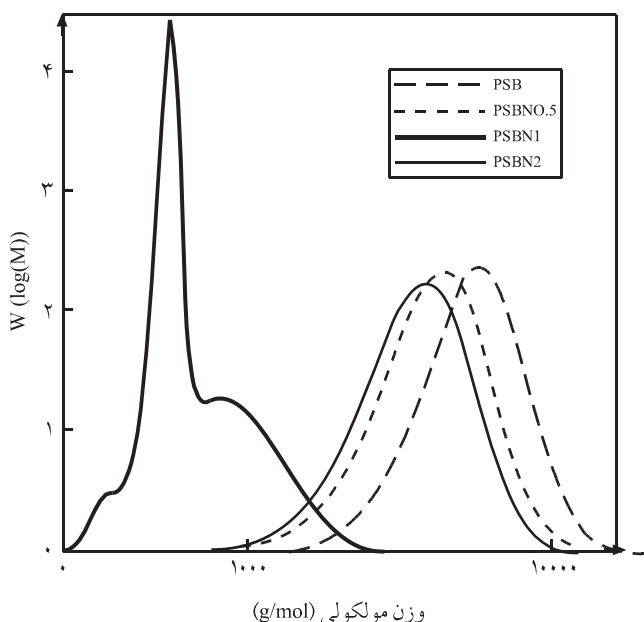
$$\bar{M}_n = \frac{[M]_0}{[I]_0} \times p \times M_0 \quad (3)$$

در این معادله،  $[M]_0$  و  $[I]_0$  به ترتیب غلظت اولیه مونومر و آغازگر،  $p$  درجه تبدیل و  $M_0$  وزن مولکولی مونومر است.

با توجه به داده های جدول ۲، تبدیل کلی مونومر به علت سرعت کم کوپلیمر شدن استیرن و بوتیل آریلات کم است [۳۱]. مقدار درصد تبدیل و وزن مولکولی نمونه ها با افزودن نانوذره نسبت به کوپلیمر خالص کمتر می شود. علت این است که لایه های نانوذرات خاک رس به عنوان مانعی در برابر رشد زنجیرهای پلیمر عمل می کنند. بدین ترتیب که فرایند نفوذ مونومرها به سمت درشت رادیکال های در حال رشد به علت وجود نانولایه های خاک رس درون قطره های کوچک مونومری ریزامولسیون محدود شده و وزن مولکولی و درصد تبدیل کاهش می یابد [۳۲]. افزون بر این به علت ماهیت شیشه ای پلی استیرن، افزایش گرانیوی محیط واکنش به علت وجود نانوذرات خاک رس، باعث محدودیت بیشتر نفوذ مونومر به سمت درشت رادیکال در حال

جدول ۲ - نتایج داده های آزمون GPC.

نام نمونه	تبدیل (%)	متوسط عددی وزن مولکولی (g/mol)		شاخص پراکندگی
		نظری	تجربی	
PSB	۳۵	۷۸۳۱	۴۹۱۱	۱۷۶
PSBN0.5	۲۹	۶۴۸۹	۳۶۸۲	۱۷۷
PSBN1	۱۸	۴۰۲۶	۳۱۹۴	۱۷۸
PSBN2	۱۰	۲۲۳۷	۶۲۹	۱۷۷



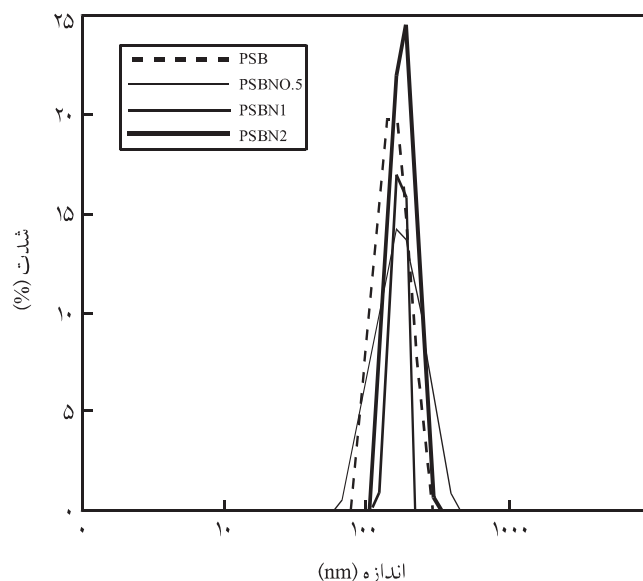
شکل ۱ - توزیع وزن مولکولی پلی (استیرن - کو - بوتیل آریلات) و نانوکامپوزیت های آن.

جدول ۳ - مشخصات ذرات و قطره های ریزامولسیون پلی (استیرن - کو - بوتیل آکریلات) و نانوکامپوزیت های آن.

نمونه	اندازه قطره (nm)	اندازه ذره (nm)	شاخص پراکندگی ذرات	$N_p/N_d$
PSB	۱۸۴	۱۳۸	۰/۱۱۳	۰/۷۵
PSBN0.5	۱۶۲	۱۵۶	۰/۱۵۳	۰/۲۸
PSBN1	۱۶۹	۱۶۳	۰/۲۵۹	۰/۱۷
PSBN2	۱۷۷	۱۷۱	۰/۲۸۵	۰/۱

راجع به ساز و کار هسته گذاری می دهد. هسته گذاری های محتمل در سامانه های پراکنده شامل هسته گذاری قطره ای، همگن و میسلی است. هر چه نسبت  $N_p/N_d$  به عدد ۱ نزدیک تر باشد، هسته گذاری قطره ای غالب تر است و نشان می دهد که هر قطره مونومر به یک ذره پلیمر تبدیل شده است. اگر این نسبت بیشتر از ۱ باشد، نشان می دهد، ذرات پلیمر جدیدی از راه هسته گذاری میسلی و همگن تشکیل شده اند. با توجه به داده های جدول ۳،  $N_p/N_d$  کمتر از ۱ است و با افزایش درصد خاک رس کمتر می شود که نشان دهنده هسته گذاری قطره ای است. افزون بر این، غلظت عامل فعال سطحی عامل مهمی در تعیین نوع هسته گذاری است. با توجه به این که مساحت پوشاننده عامل فعال سطحی (CTAB) برابر  $۱۷۲ \text{ nm}^2$  [۳۴] و غلظت بحرانی میسل (CMC) عامل فعال سطحی مورد استفاده، ۰/۹۶ میلی مولار است [۳۵] و با تعیین اندازه قطره ها، معلوم می شود، میسل در فاز آبی وجود ندارد. غلظت عامل فعال سطحی در فاز آبی کمتر از CMC است و ساز و کار قطره ای، ساز و کار غالب هسته گذاری در سامانه است. با افزایش درصد خاک رس، گرانروی سامانه زیاد می شود و نفوذ مونومر از محل واکنش به فاز آبی کاهش یافته و از هسته گذاری فاز آبی (همگن) نیز جلوگیری می شود [۱۳].

به جز آزمون رنگ نگاری ژل تراوایی که اطلاعات فیزیکی درباره متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی کوپلیمر و توزیع آنها در اختیار قرار می دهد، از آزمون طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ( $^1\text{H-NMR}$ ) نیز به منظور شناسایی ترکیب شیمیایی کوپلیمر و تعیین درصد مولی مونومرها استفاده شد. وجود پیک مربوط به رزونانس پروتون های حلقه فنیل استیرن در ۷/۴-۶/۶ ppm (مربوط به ۵ اتم هیدروژن حلقه فنیل) و پیک مربوط به رزونانس پروتون های متیلن مجاور گروه استری بوتیل آکریلات در ۴/۲-۳/۶ ppm (مربوط به ۲ اتم هیدروژن گروه متیلن مجاور گروه استری)، نشان دهنده سنتز موفقیت آمیز پلی (استیرن - کو - بوتیل آریلات) در همه نمونه هاست.



شکل ۲ - توزیع اندازه ذرات لاتکس نهایی پلی (استیرن - کو - بوتیل آکریلات) و نانوکامپوزیت های آن.

متورم شدن درون فاز آلی فضای بیشتری را نسبت به نمونه بدون خاک رس اشغال می کنند و اندازه ذرات ریزامولسیون افزایش می یابد. از سوی دیگر، ذرات خاک رسی که روی سطح ذرات ریزامولسیون قرار گرفته اند (ذرات خاک رس با ابعاد بزرگ تر از اندازه ذرات لاتکس) نیز باعث افزایش اندازه ذرات می شوند [۱۴]. از آن جا که آزمون پراکندگی نور لیزر به قطر هیدرودینامیکی ذرات حساس است، وجود نانولایه های خاک رس روی سطح ذرات لاتکس باعث افزایش قطر هیدرودینامیکی اندازه گیری شده ذرات و شاخص پراکندگی آنها می شود.

تعداد قطره های مونومر ( $N_d$ ) و ذرات لاتکس پلیمری ( $N_p$ ) به ازای هر دسی متر مکعب آب، با استفاده از نتایج حاصل از DLS از معادله (۴) به دست می آید:

در این معادله، X تبدیل نهایی مونومر در ذرات لاتکس (برای قطره های

$$N = \frac{6[M]_0 X}{\pi \rho D_z^3} \quad (4)$$

مونومر در ابتدای واکنش معادل ۱ است)،  $[M]_0$  نسبت مونومر اولیه به ازای هر لیتر آب،  $\rho$  چگالی پلیمر (در مورد تعداد ذرات پلیمر) یا مونومر (در مورد تعداد قطرات) ( $\text{g/dm}^3$ ) و  $D_z$  قطر متوسط ذره پلیمر یا قطره بر حسب سانتی متر است [۱۳]. نتایج محاسبه  $N_p/N_d$ ، در جدول ۳ آمده است.

اثر خاک رس روی تعداد ذرات در هر لیتر فاز آبی، اطلاعات مهمی



$$Ba\% = \frac{A_{Ba}/2}{A_{St}/5 + A_{Ba}/2} \times 100 \quad (6)$$

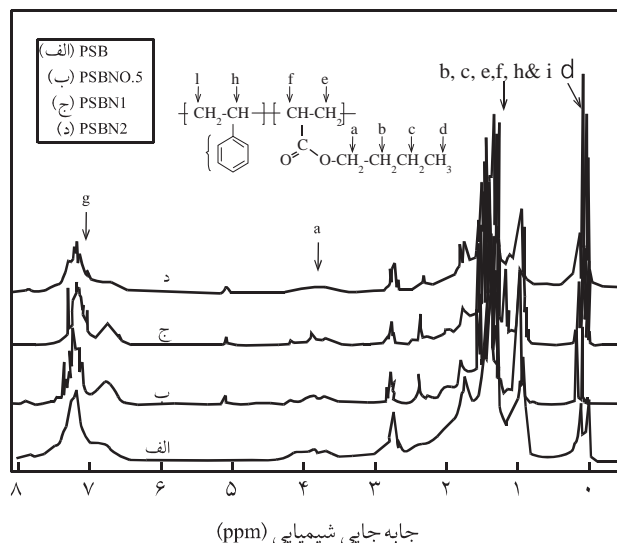
با ضرب کردن تبدیل کلی هر یک از نمونه ها در نسبت مولی مونومرهای استیرن و بوتیل آکریلات، می توان تبدیل هر یک از مونومرها را نیز محاسبه کرد. نتایج حاصل از این محاسبات در **جدول ۴** آمده است.

در **جدول ۴** کاهش تبدیل هر یک از مونومرهای استیرن و بوتیل آکریلات، با افزایش درصد خاک رس نشان داده شده است. با افزایش درصد خاک رس، تبدیل کلی مونومر کاهش می یابد. با افزایش درصد خاک رس، نسبت مولی استیرن در کوپلیمر افزایش یافته و نسبت مولی بوتیل آکریلات کاهش می یابد. مقدار بوتیل آکریلات در خوراک ورودی ۳۰٪ و استیرن ۷۰٪ مولی است، اما ترکیب کوپلیمر در نمونه PSB شامل ۶۰٪ استیرن و ۳۰٪ بوتیل آکریلات است. دلیل تغییر این مقدار، به نسبت فعالیت مونومرها بستگی دارد. نسبت فعالیت استیرن ( $r_1 = 0/8$ ) نسبت به بوتیل آکریلات ( $r_2 = 0/2$ ) بیشتر است [۳۷]. بنابراین در ابتدای پلیمر شدن، زنجیر کوپلیمر تولید شده از استیرن غنی تر است. با ادامه پلیمر شدن و کمتر شدن غلظت استیرن، درصد مونومر بوتیل آکریلات در ترکیب کوپلیمر بیشتر می شود [۳۸]. بنابراین با افزایش درصد خاک رس و کاهش تبدیل مونومر، درصد مولی استیرن در زنجیر کوپلیمر افزایش می یابد. در نمونه PSBN2 که درصد تبدیل مونومر از بقیه نمونه ها کمتر است، درصد مولی استیرن بیشتر از سایر نمونه ها است.

مقدار پراکنش و شکل شناسی صفحات خاک رس در لاتکس ها با XRD و TEM بررسی شد. الگوهای پراش پرتو X خاک رس، پلی (استیرن - کو - بوتیل آریلات) و نانوکامپوزیت های آن در **شکل ۴** نشان داده شده است. در الگوی XRD، بازتاب پرتو X ناشی از صفحه  $d_{001}$  در خاک رس، مربوط به فواصل گالری خاک رس است و می توان

جدول ۴ - نسبت مولی مونومرهای استیرن و بوتیل آکریلات و درصد تبدیل آنها در نمونه های کوپلیمر خالص و نانوکامپوزیت آن.

نمونه ها	درصد مولی مونومرها		درصد تبدیل مونومرها	
	استیرن	بوتیل آکریلات	استیرن	بوتیل آکریلات
PSB	۰/۶۰	۰/۴۰	۰/۲۱	۰/۱۴
PSBN0.5	۰/۷۰	۰/۳۰	۰/۲	۰/۰۸۳
PSBN1	۰/۷۱	۰/۲۹	۰/۱۳	۰/۰۵۱
PSBN2	۰/۷۸	۰/۲۲	۰/۰۷۸	۰/۰۲۲



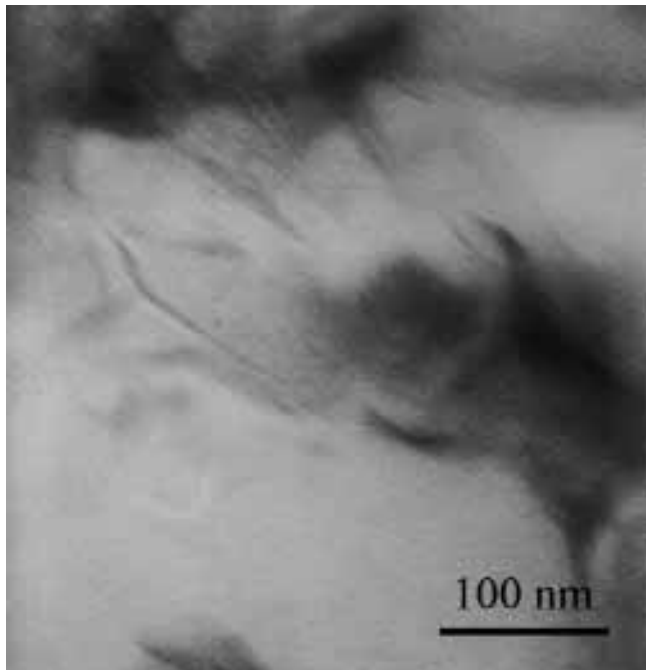
شکل ۳ - طیف  $^1H$  NMR پلی (استیرن - کو - بوتیل آکریلات) و کوپلیمرهای حاصل از نانوکامپوزیت ها.

در **شکل ۳**، طیف  $^1H$  NMR کوپلیمر خالص، کوپلیمرهای به دست آمده از نانوکامپوزیت ها، طرح ساختار شیمیایی پلی (استیرن - کو - بوتیل آریلات) و جابه جایی شیمیایی هر یک از هیدروژن ها نشان داده شده است.

به طور کلی، طیف NMR پلیمرهای وینیلی، به جز بعضی موارد، مشابه با طیف مولکولی مونومرهای آنهاست. اما، همان طور که در **شکل ۳** ملاحظه می شود، پهنای خطوط رزونانسی این کوپلیمرها، نسبت به مونومرهای آنها پهن تر است. از آن جا که پهنای خطوط رزونانسی در NMR به طور معکوس با زمان آسایش اسپین-سپین ( $T_1$ ) رابطه دارد، برای مولکول های بزرگ که به کندی چرخش می کنند و تحرک کمی دارند (انعطاف پذیری کم)، زمان آسایش  $T_1$  کمتر از مولکول های کوچک تر است. بنابراین، پهنای خطوط رزونانس برای مولکول های بزرگ مانند پلیمرها پهن می شود. اما علامت های مربوط به گروه های جانبی پلیمرها به دلیل تحرک بیشتر باریک تر هستند [۳۶].

نسبت مولی مونومرهای استیرن و بوتیل آکریلات کوپلیمرها از نسبت مساحت انتگرال پیک های آروماتیک ( $A_{St}$ )، ۵ اتم هیدروژن در ۶/۶-۷/۴ ppm مربوط به رزونانس پروتون های حلقه فنیل استیرن و متیلن مجاور گروه استری در بوتیل آکریلات ( $A_{Ba}$ )، ۲ اتم هیدروژن در ۳/۶-۴/۲، با استفاده از معادله های (۵) و (۶) محاسبه می شود:

$$St\% = \frac{A_{St}/5}{A_{St}/5 + A_{Ba}/2} \times 100 \quad (5)$$



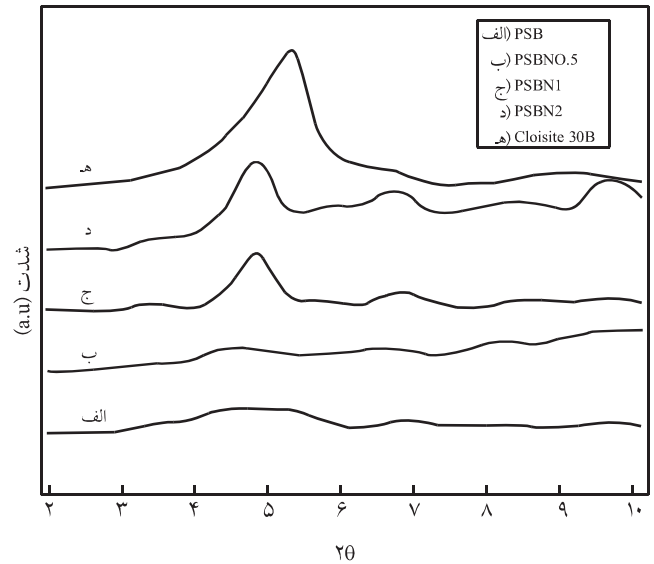
شکل ۵ - تصاویر TEM نمونه PSBN0.5.

کوپلیمر نمونه PSBN0.5 ترکیبی از شکل شناسی ورقه ای و لایه ای منظم است.

وزن مولکولی پلیمرهای سنتز شده با ATRP کم است و زنجیرهای پلیمر با طول زنجیرهای کوتاه پلیمری قابلیت جدا کردن کامل صفحات خاک رس را ندارد که با نیروهای واندروالسی در کنار هم قرار گرفته اند. سایر پیک ها که در الگوی XRD دیده می شود، مربوط به ساختار منظم تجمع یافته عامل فعال سطحی و هگزادکان در مجاورت پلی (استیرن - کو - بوتیل آکریلات) است که حین تشکیل فیلم، در نانوکامپوزیت و نمونه بدون خاک رس اتفاق می افتد [۳۹]. هم چنین، این پیک ها ممکن است ناشی از وجود ذرات کروی شکل در سامانه ریزامولسیون باشد.

برای تأیید ساختار به دست آمده از XRD آزمون TEM انجام شد. از آن جا که لایه های سیلیکات خاک رس الکترون را از خود عبور نمی دهند، مناطق تیره تر مشاهده شده در تصویر لایه های خاک رس است و مناطق روشن تر، بستر پلیمر است. در بعضی از مناطق تصویر TEM نمونه PSBN0.5، نانوصفحات خاک رس از یک دیگر جدا شده اند و در بعضی از مناطق، ساختار لایه ای منظم دارند. بنابراین، ترکیبی از ساختار لایه ای منظم و ورقه ای در آن دیده می شود.

در اکثر منابع از روش پلیمرشدن رادیکال آزاد برای سنتز نانوکامپوزیت های پلیمر - خاک رس استفاده شده است که پلیمرهایی با وزن مولکولی زیاد تولید می کنند. از این رو در چنین شرایطی، اگر مونومر هم با سطح خاک رس برهم کنش مناسبی داشته باشد، فرایند



شکل ۴ - نمودار XRD پلی (استیرن - کو - بوتیل آکریلات) و نانوکامپوزیت های آن.

وجود یا عدم وجود این پیک ها را به ساختار نانوکامپوزیت حاصل ارتباط داد. بدین ترتیب که اگر این پیک ها در الگوی XRD ظاهر نشود، نشان دهنده درهم ریختن ساختار لایه ای خاک رس و پخش آن در بستر پلیمر است. جابه جایی این پیک به زوایای کمتر نشان می دهد، فواصل گالری بیشتر از قبل شده است، اما ساختار لایه ای خاک رس به طور کامل از بین نرفته است. یک پیک پراش در زاویه ۲ برابر ۵/۳۲ درجه برای خاک رس مشاهده می شود که با استفاده از معادله برگ، مربوط به فاصله بین صفحه ای ۷۶۵ nm است.

با افزایش درصد خاک رس در نانوکامپوزیت های PSBN1 و PSBN2، پیک مربوط به فواصل گالری به زوایای کمتر، به ترتیب به ۴/۸۲ و ۴/۸۴ درجه جابه جا شده است که نشان می دهد، ساختار اولیه خاک رس تا حدی از بین رفته است. اما، لایه های خاک رس نمی توانند به طور کامل از هم جدا شوند و ساختار بین لایه ای منظم دارند. زیرا با افزایش درصد خاک رس، باز شدن صفحات خاک رس مشکل تر و ساختار لایه ای منظم غالب می شود. با کاهش درصد خاک رس تا ۰/۵٪ در نمونه PSBN0.5، یک پیک بسیار پهن با شدت ضعیف ظاهر می شود. این پیک پهن نشان می دهد، صفحات خاک رس تا حد زیادی از یک دیگر جدا شده اند، ولی فواصل آنها به طور کامل از بین نرفته است. بنابراین، می توان گفت، بخشی از نانولایه های خاک رس در زمینه پلیمری از هم جدا شده اند و بخشی از آنها به شکل جدا نشده از یک دیگر باقی مانده اند. از این رو، شکل شناسی لایه های خاک رس در زمینه

## نتیجه گیری

روش جدید شروع با فعال کننده تولید شده با انتقال الکترون برای پلیمر شدن در جای رادیکالی انتقال اتم (AGET ATRP)، در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  در سامانه ریزامولسیون، برای سنتز لاکس نانوکامپوزیت پلی (استیرن - کو - بوتیل آریلات) - خاک رس به کار گرفته شد. آسکوربیک اسید به عنوان عامل کاهنده، برای کاهش واکنش های پایان و افزایش کنترل، قطره قطره به محیط واکنش اضافه شد. کوپلیمرهای نهایی، شاخص پراکندگی وزن مولکولی کمتر از  $1/2$  دارند و ذرات کلوییدی پایدار با قطر  $138\text{nm}$ - $171\text{nm}$  با توزیع باریک به دست آمدند. نتایج  $^1\text{H NMR}$ ، حاکی از سنتز موفقیت آمیز کوپلیمر است و نشان می دهد، با افزایش درصد خاک رس، درصد مولی استیرن در کوپلیمر افزایش می یابد. طبق نتایج XRD و TEM، ترکیبی از ساختار لایه ای منظم و ورقه ای لایه های خاک رس در زمینه پلیمری نمونه PSBN0.5 مشاهده می شود که با افزایش خاک رس، ساختار لایه ای منظم غالب تر می شود. این نوع ساختار مشاهده شده مربوط به وزن مولکولی کم نانوکامپوزیت های سنتز شده است.

## مراجع

1. Ray S.S. and Okamoto M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539-1641, 2003.
2. Nazarenko S., Meneghetti P., Julmon P., Olson B.G., and Qutubuddin S., Gas Barrier of Polystyrene Montmorillonite Clay Nanocomposites: Effect of Mineral Layer Aggregation, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **45**, 1733-1753, 2007.
3. Morgan A.B., Chu L.L., and Harris J.D., A Flammability Performance Comparison between Synthetic and Natural Clays in Polystyrene Nanocomposites, *Fire. Mater.*, **29**, 213-229, 2005.
4. Gilman J.W., Jackson C.L., Morgan A.B., and Harris R., Flammability Properties of Polymer-Layered-Silicate Nanocomposites, Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites, *Chem. Mater.*, **12**, 1866-1873, 2000.
5. Yeh J.M., Liou S.J., Lin C.Y., Cheng C.Y., and Chang Y.W., Anticorrosively Enhanced PMMA-Clay Nanocomposite Materials with Quaternary Alkylphosphonium Salt as an Intercalating Agent, *Chem. Mater.*, **14**, 154-161, 2002.
6. Nikolaidis A.K., Achilias D.S., and Karayannidis G.P., Synthesis and Characterization of PMMA/Organomodified Montmorillonite Nanocomposites Prepared by in Situ Bulk Polymerization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 571-579, 2011.
7. Costache M.C., Heidecker M.J., Manias E., and Wilkie C.A., The Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites with Montmorillonite, Layered Double Hydroxides and Carbon Nanotubes, *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 764-771, 2006.
8. Ginzburg V.V., Singh C., and Balazs A.C., Theoretical Phase Diagrams of Polymer/Clay Composites: The Role of Grafted Organic Modifiers, *Macromolecules*, **33**, 1089-1099, 2000.
9. Sun Q., Deng Y., and Wan Z.L., Synthesis and Characterization of Polystyrene-Encapsulated Laponite Composites via Miniemulsion Polymerization, *Macromol. Mater. Eng.*, **289**, 288-295, 2004.
10. Faucheu J., Gauthier C., Chazeau L., Cavaille J.Y., Mellon V.R., and Lami E.B., Miniemulsion Polymerization for Synthesis of Structured Clay/Polymer Nanocomposites: Short Review and Recent Advances, *Polymer*, **51**, 6-17, 2010.
11. Roghani-Mamaqani H., Haddadi-Asl V., Najafi M., and Salami-Kalajahi M., Synthesis and Characterization of Clay Dispersed

- Polystyrene Nanocomposite via Atom Transfer Radical Polymerization, *Polym. Compos.*, **31**, 1829-1837, 2010.
12. Tsai T.Y., Wen C.K., Chuang H.J., Lin M.J., and Ray U., Effect of Clay With Different Cation Exchange Capacity on the Morphology and Properties of Poly(methyl methacrylate)/Clay Nanocomposites, *Polym. Compos.*, **30**, 1552-1561, 2009.
  13. Tong Z. and Deng Y., Kinetics of Miniemulsion Polymerization of Styrene in the Presence of Organoclays, *Macromol. Mater. Eng.*, **293**, 529-537, 2008.
  14. Diaconu G., Paulis M., and Leiza JR., High Solids Content Waterborne Acrylic/Montmorillonite Nanocomposites by Miniemulsion Polymerization, *Macromol. React. Eng.*, **2**, 80-89, 2008.
  15. Huang X. and Brittain W.J., Synthesis and Characterization of PMMA Nanocomposites by Suspension and Emulsion Polymerization, *Macromolecules*, **34**, 3255-3260, 2001.
  16. Wang C., Wang Q., and Chen X., Intercalated PS/Na<sup>+</sup>-MMT Nanocomposites Prepared by Ultrasonically Initiated In Situ Emulsion Polymerization, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 920-926, 2005.
  17. Wu Y., Zhang Y., Xu J., Chen M., and Wu L., One-step Preparation of PS/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Particles via Miniemulsion Polymerization, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **343**, 18-24, 2010.
  18. Tiarks F., Landfester K., and Antonietti M., Encapsulation of Carbon Black by Miniemulsion Polymerization, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 51-60, 2001.
  19. Diaconu G., Asua J.M., Paulis M., and Leiza J.R., High-Solids Content Waterborne Polymer-Clay Nanocomposites, *Macromol. Symp.*, **259**, 305-317, 2007.
  20. Putlitz B.Z., Landfester K., Fischer H., and Antonietti M., The Generation of Armored Latexes and Hollow Inorganic Shells Made of Clay Sheets by Templating Cationic Miniemulsions and Latexes, *Adv. Mater.*, **13**, 500-503, 2001.
  21. Najafi M., Roghani-Mamaqani H., Salami-Kalajahi M., and Haddadi-Asl V., Study of Styrene Atom Transfer Radical Polymerization Kinetics in the Presence of Nanoclay Layers, *Chin. J. Polym. Sci.*, **28**, 483-497, 2010.
  22. Chiefari J., Chong Y.K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T.P.T., Mayadunne R.T.A., Meijs G.F., Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., and Thang S.H., Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process, *Macromolecules*, **31**, 5559-5562, 1998.
  23. Hawker C.J., Bosman A.W., and Harth E., New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations, *Chem. Rev.*, **101**, 3661-3688, 2001.
  24. Nicolay V.T. and Matyjaszewski K., Green Atom Transfer Radical Polymerization: From Process Design to Preparation of Well-Defined Environmentally Friendly Polymeric Materials, *Chem. Rev.*, **107**, 2270-2299, 2007.
  25. Min K., Jakubowski W., and Matyjaszewski K., AGET ATRP in the Presence of Air in Miniemulsion and in Bulk, *Macromol. Rapid. Commun.*, **27**, 594-598, 2006.
  26. Zetterlund P.B., Kagawa Y., and Okubo M., Controlled/Living Radical Polymerization in Dispersed Systems, *Chem. Rev.*, **108**, 3747-3794, 2008.
  27. Samakande A., Sanderson R.D., and Hartmann P.C., Encapsulated Clay Particles in Polystyrene by RAFT Mediated Miniemulsion Polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 7114-7126, 2008.
  28. Wu Y., Zhang J., and Zhao H., Functional Colloidal Particles Stabilized by Layered Silicate with Hydrophilic Face and Hydrophobic Polymer Brushes, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **47**, 1535-1543, 2009.
  29. Zhao H. and Shipp D.A., Preparation of Poly(styrene-block-butyl acrylate) Block Copolymer-Silicate Nanocomposites, *Chem. Mater.*, **15**, 2693-2695, 2003.
  30. Simms R.W. and Cunningham M.F., Reverse Atom Transfer Radical Polymerization of Butyl Methacrylate in a Miniemulsion Stabilized with a Cationic Surfactant, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 1628-1634, 2006.
  31. Li W., Min K., Matyjaszewski K., Stoffelbach F., and Charleux B., PEO-Based Block Copolymers and Homopolymers as Reactive Surfactants for AGET ATRP of Butyl Acrylate in Miniemulsion, *Macromolecules*, **41**, 6387-6392, 2008.
  32. Samakande A., Hartmann P.C., and Cloete V., Use of Acrylic Based Surfmers for the Preparation of Exfoliated Polystyrene-Clay Nanocomposites, *Polymer*, **48**, 1490-1499, 2007.
  33. Samakande A., Sanderson R.D., and Hartmann P.C., RAFT-Mediated Polystyrene-Clay Nanocomposites Prepared by Making Use of Initiator-Bound MMT Clay, *Eur. Polym. J.*, **45**, 649-657, 2009.
  34. Landfester K., Bechthold N., Tiarks F., and Antonietti M.,

- Miniemulsion Polymerization with Cationic and Nonionic Surfactants: A Very Efficient Use of Surfactants for Heterophase Polymerization, *Macromolecules*, **32**, 2679-268, 1999.
35. Kadi N.E., Martins F., Clause D., and Schulz P.C., Critical Micelle Concentrations of Aqueous Hexadecyltrimethylammonium Bromide-Sodium Oleate Mixtures, *Colloid. Polym. Sci.*, **281**, 353-362, 2003.
36. Bovey F.A. and Miran P.A., *NMR of Polymers*, Academic, USA, 156, 1996.
37. Matyjaszewski K., Ziegler M.J., Arehart S.V., Greszta D., and Pakula T., Gradient Copolymers by Atom Transfer Radical Copolymerization, *J. Phys. Org. Chem.*, **13**, 775-786, 2000.
38. Jasso-Gastine C.F., Lopez-Ureta L.C., Gonzalez-Ortiz L.J., Reyes-Gonzalez I., Lopez-Dellamary F.A., and Manero-Brito O., Synthesis and Characterization of Styrene-Butyl Acrylate Polymers, Varying Feed Composition in a Semicontinuous Emulsion Process, *J. App. Polym. Sci.*, **103**, 3964-3971, 2007.
39. 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 Behavior, *Polymer*, **50**, 42-49, 2009.