

# مطالعه اثر مونت موریلونیت بر سینتیک پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم در محیط مینی امولسیون

پژوهش‌نفت

سال بیست و سوم  
شماره ۷۴

صفحه، ۲۴-۲۰ ۱۳۹۲

تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۶/۲۶

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۱۰/۱۰

لیلا حاتمی<sup>۱</sup>، وحید حدادی اصل<sup>۲\*</sup>، لیلا احمدیان علم<sup>۱</sup>، حسین روغنی ممقانی<sup>۲</sup> و مهدی سلامی کلجاهی<sup>۳</sup>

۱- دانشگاه صنعتی امیرکبیر، گروه مستقل شیمی

۲- دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ

۳- دانشگاه صنعتی سهند تبریز، دانشکده مهندسی پلیمر

haddadi@aut.ac.ir

واژه‌های کلیدی: سینتیک، کنترل، پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم، نانوکامپوزیت، مینی امولسیون

## مقدمه

روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد بیشتر از روش‌های دیگر پلیمریزاسیون در سنتز پلیمرهای تجاری در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش به علت وجود واکنش‌های اختتام برگشت‌ناپذیر، پلیمرهایی با شاخص پراکندگی پهن تولید می‌شوند که به دلیل تأثیرپذیری شدید خواص پلیمر از درجه پلیمریزاسیون، رفتار پلیمر تولیدشده غیرقابل پیش‌بینی است، به علاوه امکان سنتز پلیمرهایی با ساختار و ترکیب‌های ویژه وجود ندارد [۱]. این در حالی است که با روش‌های پلیمریزاسیون رادیکالی زنده امکان سنتز پلیمرهایی با شاخص پراکندگی باریک، رفتار قابل پیش‌بینی، دسترسی به سنتز تمام ساختارهای ماکرومولکول از قبیل ستاره‌ای، شانهای، پرشاخه، قطعه‌ای، پیوندی، گرادایانی، انواع هیبریدهای آلی / معدنی وجود دارد [۲].

## چکیده

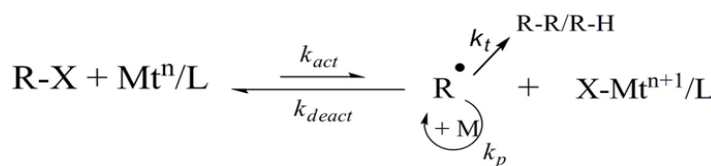
نانوکامپوزیت پلی (استایرن-بوتیل اکریلات)/ خاک رس با روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم درجا با استفاده از شروع کننده تولیدشده از طریق انتقال الکترون (AGET ATRP) سنتز شد. ترکیب شیمیایی نمونه‌ها با روش طیف‌بینی مادون قرمز (FT-IR) شناسایی گردید. متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی پلیمرهای حاصل و توزیع آنها با روش کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) تعیین شد. شاخص پراکندگی پلیمرها کمتر از ۱/۲ بود. اثر نانولایه‌های خاک رس بر روی سینتیک پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم به کمک نمودار سینتیکی  $\ln([M]_0/[M])$  در مقابل زمان و کنترل سیستم به کمک نمودار تغییرات وزن مولکولی در مقابل تبدیل منومر بررسی شد. همه نتایج نشان‌دهنده زنده و کنترل‌شده بودن واکنش AGET ATRP در محیط مینی امولسیون می‌باشد. نانوذرات خاک رس باعث کاهش سرعت پلیمریزاسیون گردید که به علت اثر مانع‌شدن نانولایه‌های خاک رس در نفوذ منومرها به سمت ماکرورادیکال در حال رشد است.

اختلاط مذاب پلیمر و روش اختلاط محلولی می‌باشد. از بین این روش‌ها، روش پلیمریزاسیون درجا به دلیل متورم‌شدن لایه‌های سیلیکات خاک رس با منورم پیش از واکنش، منجر به توزیع بهتر لایه‌های خاک رس در بستر پلیمری نانوکامپوزیت می‌شود [۱۱-۱۴].

تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمر/خاک رس در محیط آبی به دلیل سازگاری با محیط زیست، آسان‌تر شدن حمل و فرآوری محصول، قیمت کمتر، گرانبوی کم محصول و کاربرد این نوع لاتکس‌ها در تولید رنگ، چسب و ... نسبت به روش‌های دیگر ارجحیت دارد [۱۵]. روش مینی‌امولسیون در محیط‌های پراکنده در مقایسه با سایر محیط‌ها، مزایایی دارد [۱۶ و ۱۷] که عبارتند از: جاده‌ی نانوذرات معدنی مانند سیلیکا [۱۸]، تیتانیوم دی‌اکسید [۱۹] و حتی سیلیکات‌های لایه‌ای (مانند خاک رس) [۲۰]، توزیع یکنواخت‌تر نانوذرات خاک رس در زمینه پلیمری، پایداری کلئیدی و پلیمریزاسیون منورم‌های بسیار آب‌گریز. با انجام پلیمریزاسیون در محیط مینی‌امولسیون، قطرات منورم با ابعاد نانومتری (۵۰-۵۰۰ نانومتر) درون فاز پیوسته به کمک نیروی برشی شدید مانند التراسوند یا میکروفولیدایزر، عامل فعال سطحی (با غلظت کمتر از CMC) و یک ماده بسیار آب‌گریز (مانند هگزاادکان) تولید شده و سپس پلیمریزاسیون درون آنها انجام می‌شود [۱۶].

روش ATRP تاکنون در محیط‌های مختلفی مانند توده‌ای [۲۱]، محلولی [۲۲]، امولسیون [۲۳]، میکروامولسیون [۲۴] و مینی‌امولسیون [۲۵] انجام شده است. بسته به محیط واکنشی و شرایط مورد نظر، می‌توان از روش‌های متعدد شروع، استفاده کرد. در سیستم مینی‌امولسیون، از روش شروعی برای ATRP استفاده می‌شود که کاتالیست در مجاورت هوا و در حین فرآیند مینی‌امولسیون‌سازی با امواج مافوق صوت، اکسید نشود. به همین دلیل در این کار پژوهشی از روش ATRP AGET استفاده شد.

مهم‌ترین روش‌های پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل‌شده/زنده، شامل پلیمریزاسیون با واسطه نیتروکسید (NMP) [۳]، پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP) [۴] و پلیمریزاسیون انتقال به زنجیر برگشت‌پذیر افزایش-جدایشی (ATRP) [۵] می‌باشد. از بین پلیمریزاسیون‌های رادیکالی کنترل‌شده/زنده که ذکر شد، روش ATRP مزایایی دارد که عبارتند از: در دسترس بودن آغازگرهای آلکیل هالید، تولید پلیمرهایی با عاملیت مناسب در انتهای زنجیر (اغلب یک اتم هالید)، امکان تولید کوپلیمرهای خالص بلوکی و گرادیانته و نیز تولید انواع ساختارهای پیچیده نانومواد و نانوکامپوزیت پلیمری [۶]. در روش ATRP نرمال، کمپلکس فلز واسطه در حالت اکسایش پایین ( $Mt^n/L$ ) با آلکیل هالید (R-X) واکنش می‌دهد و کمپلکس فلز واسطه با درجه اکسیداسیون بالاتر ( $X-Mt^{n+1}/L$ ) و گونه رادیکالی ( $R^\bullet$ ) را تولید می‌کند که می‌تواند در واکنش رشد یا اختتام (با درصد بسیار جزئی) شرکت کند؛ پس از مدتی با توجه به اینکه کاتالیست  $X-Mt^{n+1}/L$  نمی‌تواند در واکنش انتشار شرکت نماید، غلظت آن افزایش می‌یابد (اثر رادیکال ماندگار) و در اثر تعادل به وجود آمده غلظت کمی از رادیکال ایجاد می‌شود. در نتیجه، مقدار واکنش‌های اختتام به مقدار زیادی کاهش می‌یابد (شکل ۱). نانوکامپوزیت‌های پلیمر/خاک رس به دلیل بهبود خواص حرارتی [۷]، مکانیکی [۸]، نفوذپذیری در مقابل گازها [۹] و خواص ضد خوردگی [۱۰] در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه واقع شده‌اند. توزیع مناسب نانولایه‌های خاک رس در بستر پلیمری نانوکامپوزیت، تأثیر مهمی در بهبود هر چه بیشتر خواص ذکر شده دارد. نوع روش مورد استفاده در تهیه نانوکامپوزیت و برهم‌کنش مناسب بین پلیمر و سطح خاک رس از جمله عوامل مهم در توزیع نانولایه‌های خاک رس در بستر پلیمری هستند. انواع روش‌های سنتز نانوکامپوزیت پلیمر/خاک رس شامل پلیمریزاسیون درجا،



شکل ۱- تعادل پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم نرمال

سیستم محلولی با استفاده از مونت موریلونیت اصلاح شده با نمک‌های آمونیومی پرداخت [۱۳ و ۱۴]. تا کنون، گزارشی از بررسی سینتیکی پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم در سیستم مینی‌امولسیون، در حضور و غیاب نانو ذرات خاک رس ارائه نشده است. در این کار پژوهشی به بررسی ویژگی‌های سینتیکی واکنش AGET ATRP در سیستم مینی‌امولسیون در حضور و غیاب نانو ذرات خاک رس پرداخته شده است.

### بخش تجربی

#### مواد

استایرن (Aldrich، ۹۹٪) و بوتیل‌اکریلات (Aldrich، ۹۹٪) از ستون پرشده با آلومینا برای حذف بازدارنده عبور داده شدند. خاک رس (Cloisite 30B, Southern Clay Products) برای حذف آب موجود در ساختار آن، به مدت چند ساعت در آن حلال در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت. برمس (II) ( $\text{CuBr}_2$ ، Aldrich، ۹۷٪)،  $\text{E}$  و  $\text{E}$ -دی (۵-نونیل) ( $\text{dNbpy}$ ، Aldrich، ۹۹٪)، اتیل‌آلفابروموایزوبوتیرات ( $\text{EbiB}$ ، Aldrich، ۹۷٪)، اسید آسکوربیک ( $\text{HD}$ ، Aldrich، ۹۹٪)، هگزادکان ( $\text{HD}$ ، Aldrich، ۹۹٪)، ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌برماید ( $\text{CTAB}$ ، Merck، ۹۹٪) و تتراهیدروفوران ( $\text{THF}$ ، Aldrich) بدون هیچ گونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

روش سنتز نانوکامپوزیت پلی (استایرن - کو - بوتیل‌اکریلات)

#### به روش AGET ATRP در محیط مینی‌امولسیون

در تهیه نمونه خالص بدون خاک رس، منومرها (استایرن ml ۶/۴ و بوتیل‌اکریلات ml ۳/۴) و هگزادکان (g ۳۳۵/۰) برای مدتی کاملاً مخلوط شدند و در تهیه نانوکامپوزیت‌ها مخلوط منومرها (استایرن و بوتیل‌اکریلات)، هگزادکان و خاک رس (Cloisite 30B) به مدت ۲۴ ساعت به هم زده شدند (متورم شدن خاک رس). سپس  $\text{CuBr}_2$  (g ۰/۰۸۹) و  $\text{dNbpy}$  (g ۰/۳۲۴) در دمای اتاق به مخلوط قبلی اضافه شد و یک محلول هموزن سبز رنگ به دست آمد. بعد از این مرحله، آغازگر EBiB (ml ۰/۰۶) نیز به محلول اضافه شد. به طور هم‌زمان، محلول آبی با حل کردن g ۰/۳۱۰ از عامل فعال سطحی کاتیونی (CTAB) در ml ۵۰

در این روش از یک عامل کاهنده مانند آسکوربیک اسید (محلول در آب) برای کاهش کاتالیست مس با درجه اکسایش بالاتر (که به هوا حساس نیست) به کاتالیست مس با درجه اکسایش پایین‌تر استفاده می‌شود و سپس بقیه مراحل مانند روش ATRP نرمال تکرار می‌گردد [۲۶].

تا کنون مطالعاتی در مورد سنتز لاتکس نانوکامپوزیت پلیمر خاک رس در سیستم مینی‌امولسیون انجام شده است. Diacouna و همکارانش، نانوکامپوزیت‌های آکرلیک را با روش پلیمریزاسیون رادیکالی آزاد در سیستم مینی‌امولسیون با استفاده از Cloisite 30B سنتز کردند [۱۷].

سنتز نانوکامپوزیت پلی‌استایرن/خاک رس در سیستم مینی‌امولسیونی با روش پلیمریزاسیون RAFT توسط Samakande و همکارانش گزارش شده است. [۲۷]. Wu

و همکارانش زنجیرهای پلی‌استایرن متصل به لبه‌های خاک رس را با روش ATRP سنتز کردند. این نانوذرات به علت دارابودن سطح آب‌دوست و لبه‌های آب‌گریز، به عنوان پایدارکننده در سیستم پیکرینگ تعلیقی استفاده گردید [۲۸]. در محیط‌های دیگر مانند توده‌ای، Zhao و Shipp

سنتز پلی (استایرن - کو - بوتیل‌اکریلات) / خاک رس را با روش ATRP گزارش کرده‌اند ولی بررسی سینتیک توسط آنها انجام نگرفت [۲۹]. Haimanti و همکارانش به بررسی سینتیک و اثر مدت زمان تورم نانو لایه‌های خاک رس با منومر اتیل‌اکریلات بر روی وزن مولکولی پلیمرهای حاصل پرداختند [۳۰]. روغنی و همکارانش، سنتز نانوکامپوزیت پلی‌استایرن/خاک رس را در محیط توده‌ای گزارش کردند.

بررسی سینتیکی آنها نشان داد که نانوذرات خاک رس باعث افزایش سرعت پلیمریزاسیون می‌شود [۳۱]. در کار پژوهشی قبلی مؤلفان این مقاله، به بررسی سنتز و خواص نانوکامپوزیت‌های سنتز شده با روش AGET ATRP در سیستم مینی‌امولسیون پرداخته شد. در این کار پژوهشی، از عامل فعال سطحی کاتیونی ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌برماید (CTAB) برای پایداری کلونیدی و از لیگاند بسیار آب‌گریز  $\text{dNbpy}$  (E و E-دی (۵-نونیل) - E و E-بای پیریدین) استفاده گردیده است. نانوکامپوزیت‌های حاصل خواص بهتری نسبت به پلیمر خالص داشتند [۱۲]. در کارهای پژوهشی بعدی به سنتز و بررسی خواص نانوکامپوزیت‌های حاصل از

ماده مرجع پلی استایرن استاندارد بوده و حلال مورد نظر تتراهیدروفوران با دبی ۱ ml/min بود. تهیه مینی امولسیون با استفاده از دستگاه التراسونیک پروب دار (Hielscher UIP1000hd, 20 kHz, Germany) انجام شد.

### نتایج و بحث

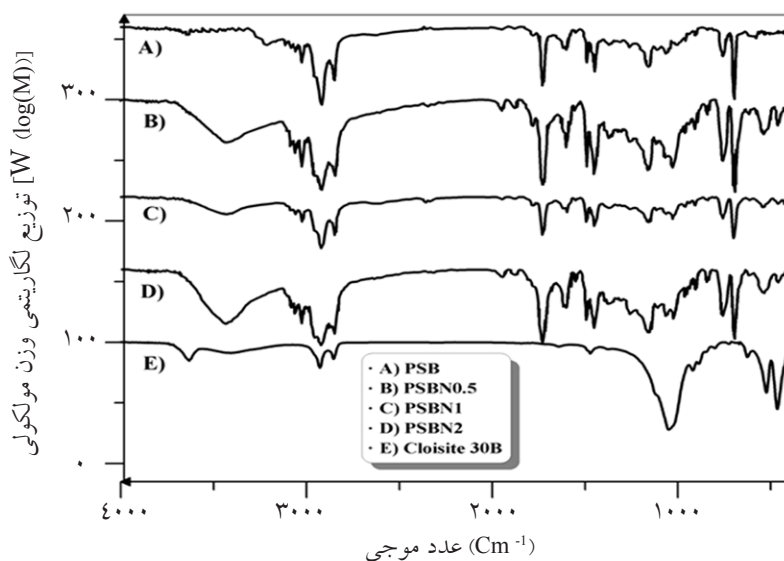
#### شناسایی ترکیب شیمیایی کوپلیمر، نانوکامپوزیت‌های آن و برهم‌کنش خاک رس با بستر پلیمری

طیف FT-IR خاک رس کلویزیت B ۳۰، کوپلیمر خالص و کوپلیمرهای به دست آمده از نانوکامپوزیت‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. ارتعاشات مربوط به جذب‌های کششی C=C حلقه آروماتیک استایرن به صورت جفتی در عدد موجی  $1600 \text{ cm}^{-1}$  و  $1490 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. جذب‌های ترکیبی و اورتون ضعیف و متعددی در ناحیه  $1667-2000 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌گردند. اشکال نسبی و تعداد قله‌ها را می‌توان برای تشخیص چنداستخلافی بودن حلقه آروماتیک به کار برد. وجود چهار قله در این ناحیه مربوط به وجود استایرن (حلقه تک‌استخلافی) است. ارتعاش کششی C=O در بوتیل‌اکریلات در  $1729 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. ارتعاشات کششی C-O در بوتیل‌اکریلات به صورت دو نوار یا بیشتر در ناحیه عدد موجی  $1000-1300 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود. در استایرن ارتعاشات خمشی درون صفحه‌ای پیوند C-H مربوط به حلقه آروماتیک در ناحیه  $1000-1300 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود که با بعضی پیک‌های قوی مربوط به گروه C-O در بوتیل‌اکریلات، همپوشانی دارد. ارتعاشات خمشی C-H خارج از صفحه‌ای (OOP) حلقه آروماتیک در  $699 \text{ cm}^{-1}$  و  $760 \text{ cm}^{-1}$  به صورت پیک‌های قوی ظاهر شده است. ارتعاشات کششی C-H حلقه آروماتیک در ناحیه بالاتر از  $3000 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود که در طیف مادون قرمز در نواحی  $3060 \text{ cm}^{-1}$  و  $3083 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده و مربوط به کربن با هیبریداسیون  $sp^2$  متصل به هیدروژن می‌باشد. ارتعاشات کششی C-H بوتیل‌اکریلات مربوط به گروه‌های متیل ( $\text{CH}_3$ ) تقریباً در اعداد موجی  $2850 \text{ cm}^{-1}$  و  $2959 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده و برای گروه‌های متیلن ( $\text{CH}_2$ ) در  $2854 \text{ cm}^{-1}$  و  $2920 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود.

آب تهیه شد. سپس تحت هم‌زدن شدید، فاز آلی به آرامی به درون فاز آبی در مدت ۳۰ دقیقه اضافه گردید. در نهایت، مینی مولسیون پایدار با استفاده از امواج مافوق صوت (التراسونیک) با فرکانس ۲۰ kHz و توان ۸۵٪ به مدت ۱۶ دقیقه، در حمام آب و یخ (برای جلوگیری از شروع حرارتی پلیمریزاسیون) به دست آمد. مینی امولسیون حاصل به یک راکتور شیشه‌ای دوجداره سه‌دهانه که مجهز به مبرد، ورودی گاز نیتروژن و یک دهانه با درپوش لاستیکی بود، انتقال داده شد. بعد از اینکه گاز نیتروژن به مدت ۳۰ دقیقه به داخل راکتور وارد شد، دمای واکنش تا  $90^\circ \text{C}$  بالا برده شد و  $1/3$  از محلول آبی کاهنده ( $0/278$  میلی‌مول اسید آسکوربیک) به آرامی به مدت ۱۵ دقیقه برای شروع پلیمریزاسیون به راکتور اضافه گردید. رنگ محلول از سبز به قهوه‌ای کم رنگ تغییر کرد که نشانه تبدیل کاتالیست Cu(II) به Cu(I) است. باقی مانده محلول کاهنده طی ۲ ساعت به صورت قطره قطره اضافه گردید. در انتهای واکنش، کوپلیمریزاسیون با قرار گرفتن محلول مینی امولسیون در حمام آب و یخ و در مجاورت هوا متوقف گردید. برای حذف کاتالیست، نمونه‌ها در حلال تتراهیدروفوران حل شدند و از یک ستون پر شده با اکسید آلومینیوم عبور کردند. در نمونه‌های حاوی خاک رس، قسمتی از خاک رس نیز علاوه بر کاتالیست در ستون اکسید آلومینیوم باقی ماند و برای حذف باقی مانده خاک رس، نمونه‌ها از فیلتر  $0/2 \mu\text{m}$  عبور داده شدند.

#### دستگاه‌ها

طیف مادون قرمز نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی Bomem FTIR-Spectrophotometer در محدوده طول موج  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  به دست آمد. به طور متوسط برای هر نمونه ۱۶ بار اسکن انجام شد. نمونه‌ها با استفاده از پودر KBr به شکل قرص در آمدند. تبدیل منومر با روش وزن‌سنجی تعیین شد. متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی کوپلیمرها و توزیع آن با روش کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC, Waters 2000) با آشکارسازی بر اساس شاخص شکست تعیین گردید. ستون‌های مورد استفاده به صورت سری به هم وصل شدند (PLgel 10  $\mu\text{m}$ , 500Å, 1000Å, 10000Å).



شکل ۱- طیف مادون قرمز پلی (استایرن-کو- بوتیل اکریلات) و نانوکامپوزیت‌های آن [۱۲]

موجی  $466 \text{ Cm}^{-1}$  دیده می‌شود. در نمونه‌های نانوکامپوزیتی، این پیک تا حدودی به سمت اعداد موجی پایین‌تر جابه‌جا شده است و در نانوکامپوزیت‌ها در عدد موجی  $461 \text{ Cm}^{-1}$  ظاهر شده است. از طرف دیگر، ارتعاش کششی پیوند کربونیل در بوتیل اکریلات نیز به فرکانس‌ها و انرژی‌های پایین‌تر جابه‌جا شده است. برهم‌کنشی بین اوربیتال خالی اتم آلومینیوم موجود در لبه‌های خاک رس (به عنوان اسید لوئیس)، با گروه قطبی کربونیل (به علت تفاوت زیاد الکترونگاتیویته کربن و اکسیژن) در نانوکامپوزیت پلیمر/خاک رس وجود دارد. در نتیجه این برهم‌کنش، از قدرت پیوند Al-O و کربونیل کاسته شده و پیک مربوط به آنها در طیف مادون قرمز به طرف فرکانس‌های پایین‌تر جابه‌جا می‌شود. این گونه برهم‌کنش‌ها باعث برهم‌کنش بهتر خاک رس با بستر پلیمری و در نتیجه خواص بهتر آن می‌شود.

#### انتقال اتم

درصدهای مختلفی از مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده با نمک آمونیومی (کلوزیت B ۳۰) به منظور بررسی اثر خاک رس بر روی تبدیل منومر، وزن مولکولی، شاخص پراکندگی پلیمرهای حاصل و هم‌چنین سینتیک پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم در سنتز پلی (استایرن-کو- بوتیل اکریلات) و نانوکامپوزیت‌های آن استفاده گردید.

ارتعاشات خمشی پیوند C-H برای گروه متیل در  $1377 \text{ Cm}^{-1}$  و  $1453 \text{ Cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود. پیک شاخص مربوط به ارتعاش کششی پیوند Si-O در کلوزیت B ۳۰ در عدد موجی  $1046 \text{ Cm}^{-1}$  ظاهر شده است. پیک مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-H متصل به اتم‌های سیلیسیوم موجود در ساختار کلوزیت B ۳۰ در  $3633 \text{ Cm}^{-1}$  ظاهر شده است. ارتعاش کششی O-H مربوط به آب موجود در بین لایه‌های کریستالی خاک رس کلوزیت B ۳۰ که دارای پیوند هیدورژنی بین مولکولی هستند، در اعداد موجی  $3300-3500 \text{ Cm}^{-1}$  دیده می‌شود. ارتعاش خمشی H-O-H آب موجود در ساختار کریستالی کلوزیت B ۳۰ و متصل به کاتیون‌های فلزی یک پیک پهن و با شدت کم است که در حدود  $1640 \text{ Cm}^{-1}$  ظاهر شده است. پیک مربوط به ارتعاش خمشی Si-O-Si در کلوزیت B ۳۰ در عدد موجی  $525 \text{ Cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. ارتعاش کششی پیوند Si-O-Al در عدد موجی  $627 \text{ Cm}^{-1}$  ظاهر شده است. پیک‌های مربوط به عامل اصلاح‌کننده سطح خاک رس نیز در طیف مادون قرمز خاک رس دیده می‌شود. پیوند C-H متقارن و نامتقارن در  $2930 \text{ Cm}^{-1}$  و  $2855 \text{ Cm}^{-1}$  و پیوند خمشی متیلن در  $472 \text{ Cm}^{-1}$  مربوط به عامل اصلاح‌کننده سطح خاک رس است. ارتعاشات کششی پیوند Al-O خاک رس در حدود عدد

### شاخص پراکندگی پایین و توزیع باریک وزن مولکولی کوپلیمرهای حاصل

متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی و شاخص پراکندگی (PDI) وزن مولکولی پلی (استایرن-کو-بوتیل اکریلات) و نانوکامپوزیت‌های آن با استفاده از داده‌های آنالیز کروماتوگرافی ژل تراوایی به دست آمد. علامت اختصاری PSB نشان‌دهنده پلی (استایرن-کو-بوتیل اکریلات) و علائم اختصاری، PSBN1، PSBN2، PSBN0.5 به ترتیب نشان‌دهنده نانوکامپوزیت پلی (استایرن-کو-بوتیل اکریلات) با ۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی خاک رس نسبت به منومر است.

تبدیل منومر در روش AGET ATRP پایین است. کاهش سرعت واکنش در پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم علل زیادی دارد. در ATRP باید از لیگاندی با فعالیت متناسب با منومر استفاده کرد. لیگاند dNbpy در مقایسه با دیگر لیگاندهای استفاده‌شده در محیط‌های پراکنده فعالیت کمی دارد (ثابت سرعت فعال‌سازی کم در تعادل ATRP) [۱۴]. از طرف دیگر سرعت کوپلیمریزاسیون استایرن و بوتیل اکریلات نیز کم است [۳۲]. به علاوه، استفاده از کاتالیست غیرفعال‌کننده با مقادیر بالا به منظور کنترل بیشتر واکنش ATRP باعث کاهش هرچه بیشتر سرعت واکنش می‌گردد. با توجه به این شرایط، سرعت کلی کوپلیمریزاسیون و تبدیل منومر کاهش می‌یابد. برای جبران کاهش سرعت واکنش در سنتز نمونه‌ها به روش AGET ATRP از مقادیر مولی بیشتر از استوکیومتری اسیداسکوربیک نسبت به Cu(II) استفاده شد که انتظار می‌رود شاخص پراکندگی پلیمرها بالا باشد. زیرا مقادیر بالاتر اسیداسکوربیک باعث می‌شود تعادل ATRP بیشتر به سمت گونه‌های فعال (رادیکال در حال رشد) جابه‌جا شود و با افزایش غلظت رادیکال، احتمال انجام واکنش‌های اختتام افزایش یابد. ولی به این علت که افزودن عامل کاهنده طی واکنش به صورت آهسته صورت گرفته است، غلظت رادیکال‌های در حال رشد پایین بوده و مقدار شاخص پراکندگی نمونه‌ها زیاد تحت تأثیر مقدار اسیداسکوربیک قرار نگرفته و کمتر از ۱/۲ می‌باشد [۳۳]. متوسط عددی وزن مولکولی در پلیمریزاسیون رادیکالی

انتقال اتم از طریق تئوری با استفاده از معادله قابل محاسبه است و به مقدار کاتالیست بستگی ندارد.

$$M_n^{Theo} = \frac{[M]_0}{[I]_0} \times P \times M_0 \quad (1)$$

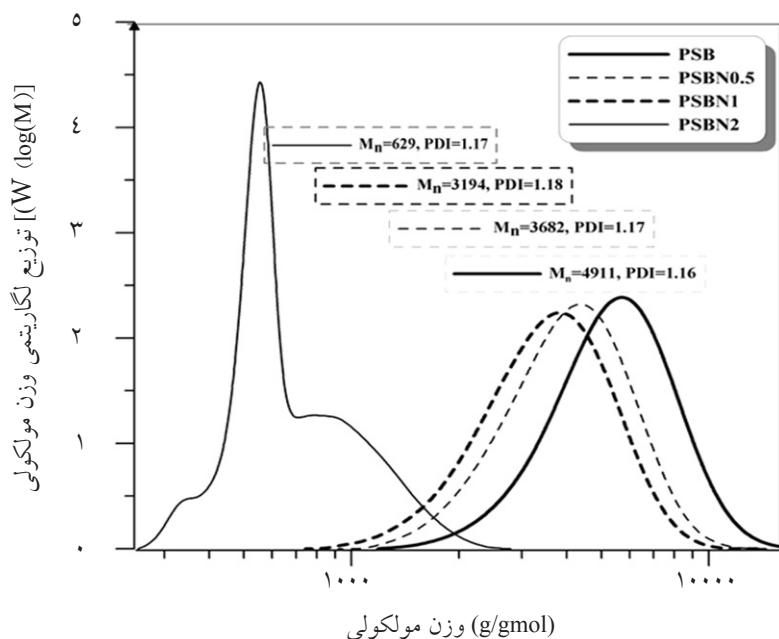
در معادله فوق،  $[M]_0$  و  $[I]_0$  به ترتیب غلظت اولیه منومر و شروع‌کننده، P مقدار تبدیل و  $M_0$  وزن مولکولی منومر است. با افزودن نانوذرات خاک رس، وزن مولکولی نمونه‌ها و تبدیل منومر کاهش می‌یابد و از مقادیر تئوری فاصله می‌گیرد.

در شکل ۲ توزیع وزن مولکولی پلیمرها نشان داده شده است. کوپلیمرها دارای توزیع وزن مولکولی باریک هستند. در توزیع وزن مولکولی مربوط به PSBN2، قله‌ای در وزن مولکولی بالاتر دیده می‌شود که مربوط به وجود خاک رس است. نانولایه‌های خاک رس، واکنش انتقال زنجیر و پایان رادیکال در حال رشد را افزایش داده [۱۶] و منجر به ایجاد یک قله کوچک در درصدهای وزنی بالاتر خاک رس (۲٪) می‌شود.

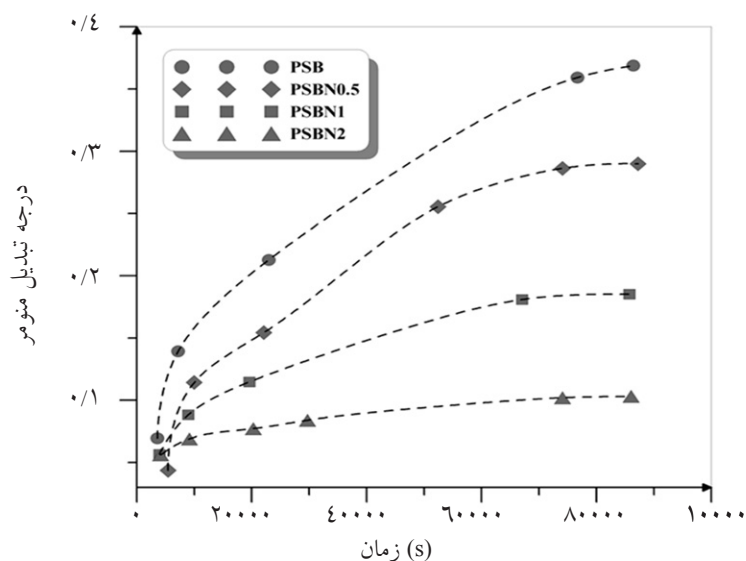
اثر افزودن نانوذرات خاک رس بر تبدیل منومر و سرعت واکنش در شکل ۳ نشان داده شده است. با افزایش درصد خاک رس، مقدار تبدیل نهایی کوپلیمرها کاهش می‌یابد. این نمودار نشان می‌دهد که نانو ذرات خاک رس باعث کاهش تبدیل منومر و سرعت پلیمریزاسیون می‌شود. با توجه به مکانیسم هسته‌گذاری قطره‌ای در یک مینی‌امولسیون، واکنش درون قطرات تعیین‌کننده سرعت واکنش است. علت کاهش سرعت واکنش این است که نانولایه‌های خاک رس به عنوان یک مانع در مقابل رشد زنجیرهای پلیمری عمل می‌کنند و فرآیند نفوذ مولکول‌های منومر به سمت ماکرورادیکال در حال رشد به علت حضور نانولایه‌های خاک رس درون قطرات مینی‌امولسیون محدود می‌شود. بدین ترتیب، منومرها نمی‌توانند به راحتی ماکرورادیکال در حال رشد را پیدا کرده و با آن واکنش دهند. بنابراین درصد تبدیل منومر و به تبع آن وزن مولکولی کوپلیمر نیز کاهش می‌یابد [۱۱ و ۱۲].

در شکل ۴، محدودیت نفوذ مولکول‌های منومر به سمت ماکرورادیکال در حال رشد در فضای داخل قطرات مینی‌امولسیون نشان داده شده است.

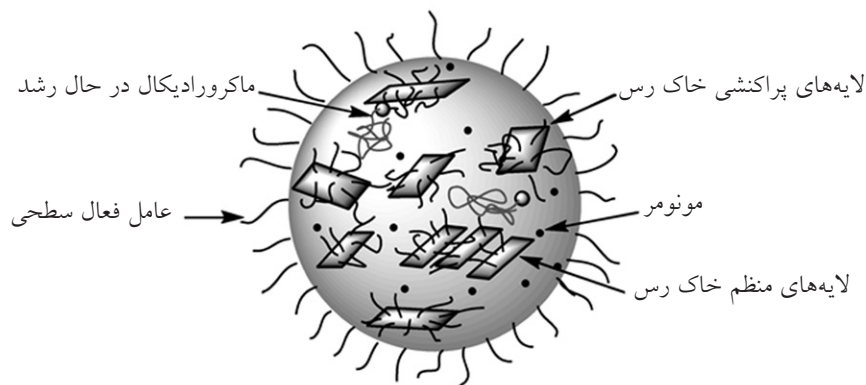




شکل ۲- توزیع وزن مولکولی پلی (استایرن-کو- بوتیل اکریلات) و نانوکامپوزیت‌های آن [۱۲]



شکل ۳- تبدیل منومر به عنوان تابعی از زمان در درصد‌های مختلف خاک رس در دمای ۹۰ °C



شکل ۴- محدودیت نفوذ مولکول‌های منومر به سمت رادیکال در حال رشد در ذرات پلیمری

افزایش سرعت پلیمریزاسیون استایرن را به افزایش قطبیت محیط واکنش به علت وجود اتم‌های اکسیژن در ساختار خاک رس نسبت داده‌اند [۳۵]. عوامل قطبی در محیط واکنش، باعث تشکیل بهتر کاتالیست و جابه‌جایی تعادل ATRP به سمت گونه‌های فعال می‌شود. با توجه به مطالب ذکر شده، کاهش سرعت واکنش و تبدیل منومر با افزایش درصد خاک رس را می‌توان به دلیل کاهش نفوذ منومرها به سمت رادیکال در حال رشد دانست.

علاوه بر تاثیر نانولایه‌های خاک رس بر کاهش سرعت واکنش که به عنوان یک عامل فیزیکی عمل می‌نماید، یک مکانیزم دیگر نیز برای کاهش سرعت پلیمریزاسیون و افزایش واکنش‌های اختتام رادیکال‌های در حال رشد در حضور ذرات خاک رس وجود دارد. کاهش سرعت واکنش و افزایش واکنش اختتام توسط خاک رس، مربوط به اثر اسید لوئیس موجود در لبه‌های خاک رس است. در مورد منومرهایی که می‌توانند با لبه‌های خاک رس برهم‌کنش داشته باشند (مانند محیط محلولی و توده‌ای عاری از گونه‌های با خاصیت بازی زیاد)، رادیکال در حال رشد به سمت اتم آلومینیوم جذب شده و احتمال وقوع واکنش‌های اختتام بین رادیکال‌های جذب شده وجود دارد. در مورد منومرهایی که نمی‌توانند جذب اتم آلومینیوم خاک رس شوند و یا شرایط آن وجود ندارد (مانند محیط‌های حاوی آب و مولکول‌های بسیار قطبی)، یک فرآیند انتقال الکترون از رادیکال در حال رشد به اسید لوئیس (اتم آلومینیوم) موجود در لبه‌های خاک رس صورت می‌گیرد و رادیکال در حال رشد به یون کربونیوم تبدیل می‌شود. سپس هیدروکسیل موجود در سطح خاک رس به زنجیر پلیمری حاوی یون کربونیوم متصل می‌شود. حاصل این واکنش، اختتام زنجیر پلیمر و کاهش تبدیل است [۳۴].

مقدار شاخص پراکندگی کوپلیمرها بین ۱/۱۶ - ۱/۱۸ است که نشان می‌دهد خاک رس اثر چندانی بر میزان شاخص پراکندگی کوپلیمرها ندارد و این یک مزیت برای روش ATRP AGET در سنتز نانوکامپوزیت‌های پلیمر/خاک رس محسوب می‌شود. در یک کار تحقیقی صورت گرفته توسط تانگ و دنگ در پلیمریزاسیون استایرن به روش

در پلیمریزاسیون بعضی از منومرها در محیط توده‌ای در حضور نانولایه‌های خاک رس، مشاهده شده که با افزایش درصد خاک رس، سرعت پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم افزایش یافته است. افزایش سرعت به دلیل وجود آلومینیوم در ورقه هشت‌وجهی خاک رس است که با داشتن اوربیتال خالی می‌تواند به عنوان اسید لوئیس عمل کند [۳۴]. به طور مثال، هایمانتی و همکارانش افزایش سرعت پلیمریزاسیون اتیل اکریلات را در حضور خاک رس اصلاح‌شده گزارش کرده‌اند. آنها بیان کردند که برهم‌کنش بین گروه کربونیل اتیل اکریلات و آلومینیوم هیدروکسیل ( $C=O \dots Al-O-H$ ) موجود در لبه‌های خاک رس در محیط توده‌ای باعث افزایش قطبیت پیوند وینیلی منومر و افزایش تمایل آن برای واکنش با منومر دیگر می‌شود. در نتیجه سرعت واکنش پلیمریزاسیون افزایش می‌یابد [۳۰]. هم‌چنین در برخی از موارد، افزایش سرعت پلیمریزاسیون استایرن به علت فعال‌شدن پیوند وینیلی استایرن کوئوردینه‌شده به آلومینیوم موجود در لبه‌های خاک رس در محیط توده‌ای گزارش شده است [۳۴].

برهم‌کنش بین کربونیل منومر بوتیل اکریلات و پیوند وینیلی استایرن، با اوربیتال خالی آلومینیوم هیدروکسیل خاک رس در صورتی امکان‌پذیر است که محیط واکنش عاری از آب باشد. زیرا مولکول‌های آب به عنوان یک باز لوئیس قوی‌تر (با داشتن جفت‌الکترون بر روی اتم اکسیژن) به اوربیتال خالی اتم آلومینیوم موجود در لبه‌های خاک رس کوئوردینه می‌شوند و منومر موجود در محیط نمی‌تواند با آلومینیوم موجود در خاک رس برهم‌کنش داشته باشد. در نتیجه سرعت پلیمریزاسیون در محیط مینی‌امولسیون به همین دلیل نمی‌تواند افزایش یابد. در این پروژه از روش مینی‌امولسیون برای سنتز نانوکامپوزیت‌ها استفاده شده است. بنابراین امکان کوئوردینه‌شدن مولکول آب موجود در محیط واکنش به لبه‌های خاک رس وجود دارد و به همین دلیل سرعت پلیمریزاسیون در محیط‌های پراکنده نمی‌تواند افزایش یابد. بلکه در محیط‌های عاری از آب و حلال بسیار قطبی با خاصیت بازی بالا در محیط توده‌ای و محلولی، امکان افزایش سرعت به دلیل فعال‌شدن منومرها در حضور لایه‌های خاک رس وجود دارد. در بعضی منابع،



بیشتر با گونه غیرفعال کننده که غلظت بسیار بیشتری دارند، واکنش می دهند. با ایجاد اثر رادیکال ماندگار، تعادل ATRP تثبیت شده و واکنش های اختتام به کمترین مقدار خود می رسند. پس از برقراری تعادل ATRP به علت ثابت بودن غلظت رادیکال ها، نمودار سینتیکی  $\ln([M_0]/[M])$  برحسب زمان به صورت خطی تغییر می کند. علت دیگری که برای وجود مرحله پیش تعادل و افزایش سرعت در اوایل واکنش ATRP ذکر می شود، به تفاوت فعالیت بین گونه شروع کننده آلکیل هالید غیرفعال در ابتدای واکنش (M-Br) و EBiB) و اواسط واکنش (MBn-Br) مربوط است. تفاوت فعالیت این گونه ها باعث تفاوت در ثابت تعادل گونه های غیرفعال و گونه های رادیکالی مربوط به آنها (رادیکال نوع سوم  $M^{\bullet}$  و رادیکال نوع دوم  $MB_n^{\bullet}$ ) در اوایل واکنش و بعد از آن می شود. در مرحله فعال شدن، شکست رادیکالی پیوند C-Br برای EBiB (M-Br) به علت تشکیل رادیکال نوع سوم، آسان تر از MBn-Br (تشکیل رادیکال نوع دوم) است. به همین دلیل این دو گونه غیرفعال با یک سرعت فعال نمی شوند. شروع کننده آلکیل هالید سریع تر می شکند و سرعت فعال سازی آن نیز بیشتر است. بنابراین، در اوایل واکنش سرعت آن تا رسیدن به یک حالت پایا افزایش می یابد [۳۶]. در تبدیل های بالاتر، کمی انحراف از حالت خطی مشاهده می شود که ممکن است به دو علت باشد: (۱) از دست دادن اتم برم انتهایی از طریق هیدرولیز آن در آب و (۲) مهاجرت آهسته کاتالیست غیرفعال کننده ATRP طی پلیمریزاسیون به آب و از دست رفتن کنترل واکنش. با پیشرفت واکنش و گذشت زمان، کاتالیست Cu(II)/dNbpy بیشتری به درون فاز آبی توزیع می شود [۳۷].

**کنترل شده بودن واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم**

**از طریق شروع کننده تولید شده با انتقال الکترون**

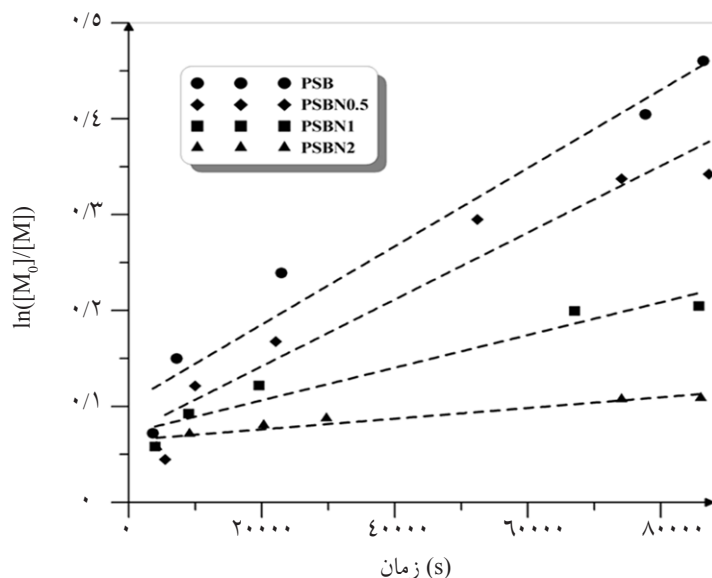
یکی دیگر از ویژگی های روش ATRP، رابطه خطی بین متوسط عددی وزن مولکولی پلیمر با تبدیل منومر (طبق معادله (۱)) و کاهش شاخص پراکندگی وزن مولکولی پلیمر با افزایش تبدیل است. این ویژگی ها نشان دهنده رشد خطی وزن مولکولی زنجیر پلیمر با افزایش تبدیل منومر و غلظت ثابت رادیکال است. در شکل ۶، نمودار تغییرات متوسط عددی وزن مولکولی کوپلیمر با افزایش تبدیل نشان داده شده است.

رادیکال آزاد در مینی امولسیون، مقادیر PDI پلی استایرن سنتز شده تحت تأثیر مقدار خاک رس قرار گرفته و در محدوده مقادیر ۶/۳-۵/۶ متغیر می باشد که نشان می دهد نانوذرات خاک رس باعث افزایش واکنش های انتقال و اختتام در پلیمریزاسیون رادیکال آزاد می شود [۱۶]. بنابراین به علت کاهش غلظت رادیکال های در حال رشد در روش AGET ATRP، اثر نانولایه های خاک رس در افزایش شاخص پراکندگی وزن مولکولی پلیمرها ناچیز است. باریک بودن توزیع وزن مولکولی پلیمرها و شاخص پراکندگی پایین کوپلیمرهای حاصل، نشان دهنده مقدار کم واکنش های اختتام و انتقال و در نتیجه زنده بودن روش پلیمریزاسیون به کار گرفته شده است.

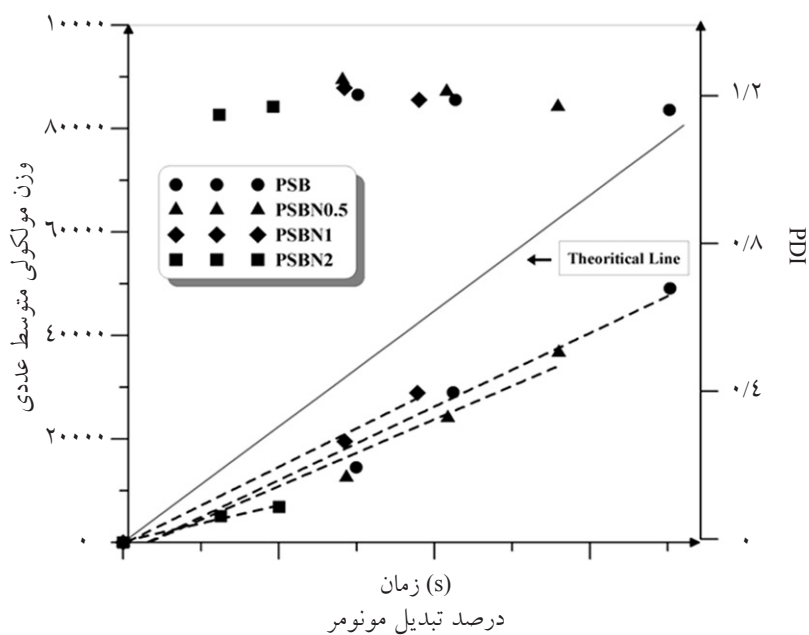
**سینتیک مرتبه اول واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال**

**اتم از طریق شروع کننده تولید شده با انتقال الکترون**

یکی دیگر از ویژگی های پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم، خطی بودن نمودار سینتیکی  $\ln([M_0]/[M])$  بر حسب زمان است که نشان دهنده سینتیک مرتبه اول و ثابت ماندن غلظت رادیکال های در حال رشد طی زمان پلیمریزاسیون می باشد. شکل ۶، نمودارهای سینتیکی پلی (استایرن-کو-بوتیل اکریلات) و نانوکامپوزیت های آن را با ۰/۵، ۱ و ۲٪ وزنی خاک رس نسبت به منومرها نشان می دهد. در همه موارد  $\ln([M_0]/[M])$  با زمان به طور خطی افزایش می یابد که نشان دهنده غلظت ثابت رادیکال های در حال رشد طی پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم است. از زمان شروع پلیمریزاسیون تا رسیدن به حالت تعادل ATRP و تثبیت غلظت کاتالیست Cu(II)، حالت پیش تعادل نامیده می شود. در این مرحله اولیه، سرعت واکنش کمی از حالت خطی انحراف دارد. علت وجود این دوره زمانی قبل از پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم این است که هنوز تعادلی بین گونه های فعال و غیرفعال به وجود نیامده است. زیرا با شروع واکنش و افزوده شدن منومر به رادیکال در حال رشد، گونه های غیرفعال کننده Cu(II) نمی توانند با یکدیگر واکنش دهند. بدین ترتیب غلظت آنها با پیشرفت واکنش افزایش می یابد. در این حالت، با تجمع گونه غیرفعال کننده، غلظت رادیکال ها و به تبع آن واکنش های اختتام به شدت کاهش می یابد (اثر رادیکال ماندگار). در این صورت رادیکال ها



شکل ۵- نمودار سینتیکی نیمه لگاریتمی  $\ln([M]_0/[M])$  به عنوان تابعی از زمان در پلیمریزاسیون پلی (استایرن-کو- بوتیل اکریلات) و نانوکامپوزیت‌های آن در دمای  $90^\circ\text{C}$



شکل ۶- نمودار افزایش خطی وزن مولکولی پلیمر سنتز شده با روش AGET ATRP بر حسب تبدیل منومر

مولکولی پلیمر بستگی به مقدار نسبت منومر به شروع کننده دارد. وزن مولکولی پلیمرها با افزایش تبدیل به طور خطی افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده کنترل واکنش AGET ATRP در مینی‌امولسیون است.

مقدار وزن مولکولی پلیمر بستگی به مقدار نسبت منومر به شروع کننده دارد. وزن مولکولی پلیمرها با افزایش تبدیل به طور خطی افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده کنترل واکنش AGET ATRP در مینی‌امولسیون است. مقدار وزن

در این معادلات،  $f_1$  و  $f_2$  به ترتیب اجزای مولی منومرهای اول (استایرن، ۰/۷ مولی) و دوم (بوتیل اکریلات، ۰/۳) در خوراک ورودی هستند.  $k_{11}$  و  $k_{22}$  ثابت سرعت رشد همگون پلیمریزاسیون منومرهای استایرن و بوتیل اکریلات و  $k_{21}$  و  $k_{12}$  به ترتیب ثابت سرعت رشد ضربدری منومرهای استایرن و بوتیل اکریلات هستند. ثابت سرعت رشد کوپلیمریزاسیون به روش شبه سینتیک از رابطه ۶ محاسبه می شود [۳۹]:

$$k_p = k_{11}\phi_1 f_1 + k_{12}\phi_1 f_2 + k_{21}\phi_2 f_1 + k_{22}\phi_2 f_2 \quad (5)$$

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (6)$$

ثوابت سرعت هموپلیمریزاسیون و کوپلیمریزاسیون استایرن و بوتیل اکریلات در دمای  $90^\circ\text{C}$  با استفاده از معادلات بالا در جدول ۱ ارائه شده است. مقدار  $k_{21}$  و  $k_{12}$  از روابط ۷ با استفاده از نسبت فعالیت منومرها محاسبه گردید. در این معادله،  $r_1$  و  $r_2$  به ترتیب نسبت فعالیت منومر استایرن و بوتیل اکریلات است. با جای گذاری آنها در معادلات قبلی، ثابت سرعت رشد کوپلیمریزاسیون استایرن و بوتیل اکریلات با روش شبه سینتیک به دست می آید. حال با داشتن شیب نمودارهای سینتیک از شکل ۶ و ثابت سرعت رشد محاسبه شده برای سیستم در دمای  $90^\circ\text{C}$  [(۱۳۸۹/۷۶ (L/mol.s))، می توان غلظت کلی رادیکالهای موجود در سیستم را محاسبه نمود. نتایج حاصل از این محاسبات در جدول ۲ ارائه شده است. با توجه به نتایج جدول ۲، با افزایش درصد خاک رس، از شیب نمودار و غلظت رادیکالها کاسته می شود. فعالیت رادیکالها در حضور لایه های خاک رس درون قطرات مینی امولسیون کاهش می یابد. زیرا لایه های خاک رس به عنوان یک مانع در مقابل نفوذ منومرها عمل می کنند و همچنین امکان وقوع واکنش های اختتام را افزایش می دهند. در روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم به دلیل وجود تعادل بین گونه های فعال و غیرفعال و اثر رادیکال ماندگار، ثابت سرعت غیرفعال شدن در تعادل ATRP بیشتر از ثابت سرعت فعال شدن است. بنابراین غلظت گونه فعال در حال رشد (ماکرورادیکال) در حال تعادل بسیار پایین است. در اغلب منابع، غلظت رادیکال در حال رشد کمتر از  $10^{-7}$  -  $10^{-8}$  مولار است.

لازم به ذکر است که وزن مولکولی پلیمرها از مقادیر تئوری کمتر است که به علت افزایش تعداد زنجیرهای پلیمر طی واکنش و به تبع آن کاهش وزن مولکولی پلیمر است. استفاده از عامل فعال سطحی کاتیونی مانند نمک آمونیومی چهارظرفیتی (CTAB) باعث کاهش وزن مولکولی پلیمر می شود. نمک آمونیومی چهارظرفیتی با آمین سه ظرفیتی در تعادل است و از آنجا که آمین ها ثابت انتقال زنجیر زیادی دارند، باعث کاهش وزن مولکولی کوپلیمرهای به دست آمده می شوند [۳۸].

### غلظت پایین رادیکال در روش پلیمریزاسیون رادیکالی

#### انتقال اتم از طریق شروع کننده تولید شده با انتقال الکترون

با استفاده از شیب نمودارهای  $\ln([M_0]/[M])$  بر حسب زمان و طبق معادله ۲ می توان ثابت سرعت ظاهری پلیمریزاسیون  $(k_{app})$  را به دست آورد:

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = \left(\frac{1}{1-P}\right) = k_{app}t \quad (1)$$

$$k_{app} = k_p[P^*] \quad (2)$$

همان گونه که در معادله ۳ ارائه شده، شیب نمودار سینتیک پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم با غلظت رادیکالهای در حال رشد رابطه مستقیم دارد. به همین دلیل خطی بودن نمودار در شکل ۵ نشان دهنده ثابت بودن غلظت رادیکالها طی واکنش است. تفاوت شیب نمودارهای سینتیک به علت تفاوت در سینتیک واکنش و غلظت رادیکالهاست که با افزایش درصد خاک رس، شیب نمودارها و غلظت رادیکالها در سیستم کاهش می یابد. به منظور محاسبه غلظت رادیکال در پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم، ابتدا ثابت سرعت رشد کوپلیمریزاسیون استایرن و بوتیل اکریلات به روش شبه سینتیک محاسبه می گردد. در روش شبه سینتیک، معادلات سرعت کوپلیمریزاسیون منومرها با ترکیب درصدهای مختلف در خوراک ورودی، بر حسب معادلات هموپلیمریزاسیون محاسبه می شود. اگر  $\phi_1$  و  $\phi_2$  به ترتیب اجزای مولی ماکرورادیکالهای  $M_1^*$  و  $M_2^*$  باشند، نسبت به یکدیگر در واکنش به شکل معادلات ۴ و ۵ تعریف می شوند:

$$\phi_1 = \frac{k_{21}f_1}{k_{21}f_1 + k_{12}f_2} \quad (3)$$

$$\phi_2 = \frac{k_{12}f_2}{k_{21}f_1 + k_{12}f_2} \quad (4)$$

جدول ۱- ثوابت سرعت کوپلیمریزاسیون رادیکالی استایرن و بوتیل اکریلات در دمای ۹۰ °C

نماد ثابت سرعت	معادلات استفاده شده	مقدار ثابت سرعت (L/mol.s)
$[k_{11}]_{\text{E0}}$	$k_{11}=4.266 \times 10^7 \exp(-3909.61/T)$	۹۰۰/۵۲
$[k_{22}]_{\text{E0}}$	$k_{22}=7.37 \times 10^5 \exp(-1156.901/T)$	۳۰۴۷۴/۴۳
$[r_1]_{\text{E1}}$	$\ln r_1=1.3510-1034.1/T$	۰/۷۴
$[r_2]_{\text{E1}}$	$\ln r_2=0.05919-131.6/T$	۰/۲۲
$k_{12}$	با استفاده از معادله ۷ و $k_{11}$	۱۲۱۶/۹۲
$k_{21}$	با استفاده از معادله ۷ و $k_{22}$	۱۳۸۵۲۰/۱۴
$k_p$	با استفاده از معادله ۶	۱۳۸۹/۷۶

جدول ۲- شیب نمودارهای سینتیکی و غلظت رادیکال  $[P^*]$  در سیستم AGET ATRP

نام نمونه	$k_{app} \times 10^{-6}$	غلظت رادیکال در حال رشد (مولار) $\times 10^{-9}$
PSB	۴/۰۷۹۶	۲/۹۳۵
PSBN0.5	۳/۴۸۳	۲/۵۰۶
PSBN1	۱/۷۰۲	۱/۲۲۵
PSBN2	۰/۵۵۸۲	۰/۴۰۱۶

در روش پلیمریزاسیون رادیکالی آزاد بر خلاف روش های زنده رادیکالی، غلظت رادیکال ها بسیار زیاد است و پس از رشد زنجیرها، واکنش های اختتام سریعاً صورت می گیرد و زنجیرهای پلیمر مرده با شاخص پراکندگی بالا تشکیل می شود. با توجه به محاسبات انجام شده، غلظت رادیکال های در حال رشد در حالت تعادل در روش AGET ATRP، در محدوده  $10^{-9}$  -  $10^{-10}$  مولار است که نشان دهنده یکی دیگر از ویژگی های روش ATRP است. وقتی غلظت رادیکال ها تا این حد پایین باشد، امکان وقوع واکنش های اختتام و تشکیل زنجیرهای مرده بسیار کاهش می یابد و سیستم پلیمریزاسیون خصلت زنده بودن از خود نشان می دهد. زیرا سرعت واکنش اختتام به روش ترکیب، با مربع غلظت رادیکال های در حال رشد رابطه مستقیم دارد. هر چه غلظت رادیکال ها افزایش یابد، امکان وقوع واکنش های اختتام در مقایسه با سرعت واکنش انتشار نیز افزایش می یابد.

نتایج حاصل از GPC نشان داد که پلیمرهای حاصل، توزیع وزن مولکولی باریک و شاخص پراکندگی پایین دارند. نمودار خطی  $\ln([M]_0/[M])$  در مقابل زمان، نشان دهنده سینتیک مرتبه اول و ثابت بودن غلظت رادیکال در حضور نانوذرات خاک رس می باشد. رابطه خطی بین تغییرات متوسط عددی وزن مولکولی و تبدیل منور هم نشان داد که سیستم پلیمریزاسیون کنترل شده می باشد. ثابت سرعت ظاهری پلیمریزاسیون ( $k_{app}$ ) و غلظت رادیکال های در حال رشد در سیستم AGET ATRP محاسبه شد. مقادیر حاصل نشان داد که غلظت رادیکال های در حال رشد در محدوده  $10^{-9}$  -  $10^{-10}$  مولار می باشد. ثابت سرعت ظاهری پل

نتیجه گیری  
نانوکامپوزیت های پلی (استایرن-کو-بوتیل اکریلات)/

نشان داد که پلیمریزاسیون به کار گرفته شده در محیط مینی‌امولسیون خصلت کنترل شده بودن را از خود نشان می‌دهد.

پلیمریزاسیون با افزایش درصد خاک رس کاهش می‌یابد که به دلیل وجود محدودیت نفوذ منومرها به سمت ماکرورادیکال در حال رشد به دلیل ممانعت نانولایه‌های خاک رس می‌باشد. کل نتایج حاصل از مطالعات سینتیکی

#### مراجع

- [1]. Najafi M., Salami-Kalajahi M., and Haddadi-Asl V., *Controlled/ Living Radical Polymerization*, Petrochemical Research and Technology Company publications, Tehran, 2005.
- [2]. Braunecker W. A., and Matyjaszewski K., "Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives", *Prog. Polym. Sci.*, Vol 94, pp. 93–146, 2007.
- [3]. Georges M. K., Veregin R. P. N., Kazmaier P. M., and Hamer G. K., "Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process", *Macromolecules*, Vol 26, pp. 2987, 1993.
- [4]. 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.*, Vol 28, pp. 483-497, 2010.
- [5]. 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*, Vol 31, pp. 5559-5562, 1998.
- [6]. Nicolay V., and Matyjaszewski K., "Green" Atom Transfer Radical Polymerization: From Process Design to Preparation of Well-Defined Environmentally Friendly Polymeric Material", *Chem. Rev.* Vol 107, pp. 2270-2299, 2007.
- [7]. Morgan A. B., Chu L. L., and Harris J. D., "A Flammability Performance Comparison Between Synthetic and Natural Clays in Polystyrene Nanocomposites", *Fire. Mater.* Vol 29, pp. 213–229, 2005.
- [8]. Ray S. S., and Okamoto M., "Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing", *Prog. Polym. Sci.*, Vol 28, pp. 1539–1641, 2003.
- [9]. 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.*, Vol 45, pp. 1733–1753, 2007.
- [10]. 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.*, Vol 14, pp.154. 2002.
- [11]. 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.*, In press", Vol. 50, pp. 571-579, 2010.
- [12]. Hatami L., Haddadi-Asl V., Roghani-Mamaqani H., Ahmadian-Alam L., and Salami-Kalajahi M., "Synthesis and Characterization of Poly(Styrene-co-Butyl Acrylate)/Clay Nanocomposite Latexes in Miniemulsion by AGET

- ATRP", *Polymer Composites*, Vol 32, pp. 967-975, 2011.
- [13]. Ahmadian L., Haddadi-Asl V., Roghani-Mamaqani H., Hatami L., Salami-Kalajahi M., "Use of Clay-Anchored Reactive Modifier for the Synthesis of Poly(styrene-co-butyl acrylate)/Clay Nanocomposite via In Situ AGET ATRP", *Journal of Polymer Research*, Vol 19, pp. 9773-9785, 2012.
- [۱۴]. احمدیان علم ل.، حدادی اصل و.، روغنی ممقانی ح.، حاتمی ل.، سلامی کلجاهی م.، «سنتر نانوکامپوزیت پلی (استایرن-کو- بوتیل آکریلات) به روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم درجا از طریق فعال کننده تولیدشده با انتقال الکترون»، مجله علمی پژوهشی علوم و تکنولوژی پلیمر، سال ۲۴، شماره ۲، ۱۰۱-۱۱۲، خرداد- تیر ۱۳۹۰.
- [15]. Sun Q., Deng Y., and Wan Z. L., "Synthesis and Characterization of Polystyrene-Encapsulated Laponite Composites via Miniemulsion Polymerization", *Macromol. Mater. Eng.*, vol 289, pp. 288–295, 2004.
- [16]. Tong Z., and Deng Y., "Kinetics of Miniemulsion Polymerization of Styrene in the Presence of Organoclays, Macromol", *Mater. Eng.*, Vol 293, pp. 529–537, 2008.
- [17]. Diaconu G., Paulis M., and Leiza J. R., "High Solids Content Waterborne Acrylic/Montmorillonite Nanocomposites by Miniemulsion Polymerization", *Macromol. React. Eng.*, Vol 2, pp. 80–89, 2008.
- [18]. Bourgeat-Lami E., "Organic/Inorganic Nanocomposite Colloids, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology", Edited by Nalwa HS., Vol 8, pp. 305–332, 2004.
- [19]. 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.*, Vol 343, pp. 18–24, 2010.
- [20]. Diaconu G., Asua J. M., Paulis M., and Leiza J. R., "High-Solids Content Waterborne Polymer-Clay Nanocomposites", *Macromol. Symp.*, Vol 259, pp. 305–317, 2007.
- [21]. Qin D., Qin S., and Qiu K., "Living/Controlled Radical Polymerization of Styrene with a New Initiating System: DCDPS/FeCl<sub>3</sub>/PPh<sub>3</sub>", *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, Vol 38, pp. 101–107, 2000.
- [22]. Sarbu T., Pintauer T., Mckenzie B., and Matyjaszewski K., "Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene in Toluene/Water Mixtures", *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, Vol 40, pp. 3153–3160, 2002.
- [23]. Peng H., Cheng S., Feng L., and Fan Z., "Atom Transfer Radical Polymerization of n-Butyl Methacrylate in an Aqueous Dispersed System", *J. App. Polym. Sci.*, Vol 89, pp. 3175–3179, 2003.
- [24]. Min K., and Matyjaszewski K., "Atom Transfer Radical Polymerization in Microemulsion, *Macromolecule*", Vol 38, pp. 8131-8134, 2005.
- [25]. Li M., Min K., and Matyjaszewski K., "ATRP in Waterborne Miniemulsion via a Simultaneous Reverse and Normal Initiation Process", *Macromolecules*, Vol 37, pp. 2106-2112, 2004.
- [26]. Min K., Jakubowski W., and Matyjaszewski K., "AGET ATRP in the Presence of Air in Miniemulsion and in Bulk", *Macromol. Rapid. Comm.*, Vol 27, pp. 594–598, 2006.
- [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.*, Vol 46, pp. 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.*, Vol 47, pp. 1535–1543, 2009.
- [29]. Zhao H., and Shipp D. A., "Preparation of Poly (styrene-block-butyl acrylate) Block copolymer-Silicate Nano



- composites*", Chem. Mater., Vol 15, pp. 2693–2695, 2003.
- [30]. Haimanti D., Nikhil S., and Anil B., "Beneficial Effect of Nanoclay in Atom Transfer Radical Polymerization of Ethyl Acrylate: A One Pot Preparation of Tailor-Made Polymer Nanocomposite", Macromolecules, Vol 41, pp. 50-57, 2008.
- [31]. Roghani-Mamaqani H., Najafi M., Haddadi-Asl V., and Salami-Kalajahi M., "Preparation of Polystyrene Nano composite by In Situ Atom Transfer Radical Polymerization: Study of Polymerization Kinetics in the Presence of Clay", Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol 22, No. 4, pp. 261-272, 2009.
- [32]. 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, Vol 41, pp. 6387-6392, 2008.
- [33]. Hatami L., Haddadi-Asl V., Roghani-Mamaqani H., Ahmadian-Alam L., and Salami-Kalajahi M., "Poly(styrene-co-butyl acrylate)/Clay Nanocomposite Latexes Synthesized via In Situ Atom Transfer Radical Polymerization in Miniemulsion: Activators Generated by Electron Transfer Approach", Vol. 24, pp. 55-67, 2011.
- [34]. Solomon D. H., "Clay Minerals as Electron Acceptors and/or Electron Donors in Organic Reactions", Clays and Clay Minerals, Vol. 16, pp. 31-39, 1968.
- [35]. 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, DOI 10.1002/aic.12395, 2010.
- [36]. Zhang H., and Linde R., "Atom Transfer Radical Polymerization of n-Butyl Acrylate Catalyzed by CuBr/N-(n-Hexyl)-2-pyridylmethanimine", J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., Vol 40, pp. 3549–3561, 2002.
- [37]. Stoffelbach F., Belardi B., Santos J., M. Tessier L., Matyjaszewski K., and Charleux B., "Use of an Amphiphilic Block Copolymer as a Stabilizer and a Macroinitiator in Miniemulsion Polymerization under AGET ATRP Conditions", Macromolecule, Vol 40, pp. 8813-8816, 2007.
- [38]. Robert D., and Athey, J. R., *Emulsion Polymer Tehnology*, New York, Marcel Dekker Inc, 1991.
- [39]. Haddadi-Asl V., *Polymerization Reactions*, Amir Kabir University of Technology, Tehran, 2006.
- [40]. Sun X., Luo Y., Wang R., Li B. G., Liu B., and Zhu S., "Programmed Synthesis of Copolymer with Controlled Chain Composition Distribution via Semibatch RAFT Copolymerization", Macromolecule, Vol 40, pp. 849-859, 2007.
- [41]. Kostanski L. K., and Hamielec A. E., "Influence of Temperature on Butyl acrylate-Styrene Copolymerization Parameters", Polymer, Vol 33, pp. 3706-3710, 1992.