

Synthesis of Polystyrene/MCM-41 Nanocomposites through AGET ATRP and ARGET ATRP

Khezrollah Khezri^{*1}, Vahid Haddadi-Asl², and Hossein Roghani-Mamaqani³

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 Technmology, 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

Received: 7 December 2014, accepted: 11 April 2015

ABSTRACT

Polystyrene/MCM-41 nanocomposites were synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP) at 110°C. Activators generated by electron transfer (AGET) and activators regenerated by electron transfer (ARGET), as two novel initiation techniques, for ATRP were used. Specific structure, surface area, particles size and their distribution and spongy and porous structure of the synthesized MCM-41 nanoparticles were evaluated using X-ray diffraction, nitrogen adsorption/desorption isotherm analysis, scanning and transmission electron microscopy images, respectively. The final monomer conversion was determined using gas chromatography. Number and weight average molecular weights (M_n and M_w) and polydispersity index (PDI) were also evaluated by gel permeation chromatography. According to the results, addition of 3 wt% MCM-41 nanoparticles into the polymerization media resulted in lowering conversion from 81 to 58% in the AGET ATRP system. Moreover, a reduction in the molecular weight of the products from 17116 to 12798 g/mol was also occurred, although, the polydispersity index increased from 1.24 to 1.58. The similar results were also obtained by ARGET ATRP system; lowering conversion from 69 to 43% and molecular weight from 14892 to 9297 g/mol, and an increase of PDI from 1.14 to 1.41. The improvement in thermal stability of the nanocomposites, as a result of higher MCM-41 nanoparticles loading, was confirmed by thermogravimetric analysis. In addition, according to the analytical results of differential scanning calorimetry, a decrease in glass transition temperature, due to the addition of 3 wt% of MCM-41 nanoparticles (from 100.1 to 91.5°C in AGET ATRP system and from 100.3 to 85.8°C in ARGET ATRP), was achieved.

Keywords:

polystyrene,
nanocomposite,
MCM-41 nanoparticles,
AGET ATRP,
ARGET ATRP

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kh.khezri@ut.ac.ir

سنتر نانوکامپوزیت‌های پلی‌استیرن/MCM-41 به روش‌های ARGET ATRP و AGET ATRP

خضرا له خضری^{۱*}، وحید حدادی اصل^۲، حسین روغنی ممقانی^۳

- ۱- تهران، دانشگاه تهران، پردیس علوم، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۶۴۵۵-۱۴۱۵۵
- ۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵
- ۳- تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۹۹۶-۵۱۳۳۵

دریافت: ۹۳/۹/۱۶، پذیرش: ۹۴/۱/۲۲

چکیده

نانوکامپوزیت‌های پلی‌استیرن/MCM-41 به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) در دمای 110°C سنتز شدند. روش‌های آغاز فعال‌کننده‌هایی که با انتقال الکترون تولید می‌شوند (AGET) و فعال‌کننده‌هایی که با انتقال الکترون بازتولید می‌شوند (ARGET) به‌عنوان دو روش نوین آغاز در ATRP به‌کار گرفته شدند. ساختار ویژه، مساحت سطح، اندازه ذرات و توزیع آنها و ساختار اسفنجی و حفره‌ای نانوذرات MCM-41 سنتز شده با آزمون‌های پراش پرتو X ، جذب و واجذب هم‌دمای نیتروژن و تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی ارزیابی شدند. درجه تبدیل نهایی مونومر به روش رنگ‌نگاری گازی اندازه‌گیری شد. متوسط عددی (M_n) و متوسط وزنی (M_w) وزن مولکولی و شاخص چندتوزیعی (PDI) نیز به روش رنگ‌نگاری ژل تراوایی (GPC) ارزیابی شد. طبق نتایج، افزایش ۳٪ وزنی نانوذرات MCM-41 به محیط پلیمرشدن باعث شد، در سامانه AGET ATRP مقدار تبدیل از ۸۱٪ به ۵۸٪ کاهش یابد. همچنین، M_n نیز از 17116 g/mol به 12798 g/mol کاهش یافت. اما، PDI از $1/24$ به $1/58$ افزایش یافت. نتایج مشابهی در سامانه ARGET ATRP شامل کاهش مقدار تبدیل از ۶۹٪ به ۴۳٪، کاهش در M_n نیز از 14892 g/mol به 9297 g/mol و افزایش PDI از $1/14$ به $1/41$ نیز به دست آمد. بهبود پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌ها با افزایش نانوذرات MCM-41 با نتایج آزمون گرماوزن‌سنجی تأیید شد. همچنین، طبق نتایج حاصل از آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی کاهش در مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای با افزایش ۳٪ وزنی نانوذرات MCM-41 از دمای $100/1^{\circ}\text{C}$ به $91/5^{\circ}\text{C}$ در سامانه AGET ATRP و از دمای $100/3^{\circ}\text{C}$ به $85/8^{\circ}\text{C}$ در سامانه ARGET ATRP تأیید شد.

واژه‌های کلیدی

پلی‌استیرن،
نانوکامپوزیت،
نانوذرات MCM-41،
ARGET ATRP،
ARGET ATRP

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

kh.khezri@ut.ac.ir

مقدمه

سنتز و بررسی خواص نانوکامپوزیت‌ها و به‌ویژه نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری طی دهه‌های اخیر توجه بسیار زیادی را به خود معطوف ساخته است [۱،۲]. نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری شامل پراکنش یک جزء معدنی به‌عنوان پرکننده در ماتریس پلیمری زمینه است که در این حالت ترکیب حاصل (نانوکامپوزیت) بهبود قابل توجهی را در بسیاری از خواص نشان می‌دهد. نانوکامپوزیت‌ها در واقع ترکیبی از خواص مطلوب فاز معدنی (مانند پایداری گرمایی زیاد) و فاز آلی (مانند انعطاف‌پذیری) را نشان می‌دهند [۳،۴]. پراکنش مقادیر اندکی از پرکننده‌های نانو در ماتریس پلیمری منجر به بهبود قابل توجهی در بسیاری از خواص محصول می‌شود که از آن جمله می‌توان به افزایش چشمگیر خواص مکانیکی، مقاومت گرمایی، مغناطیسی، الکتریکی و مقاومت در برابر شعله اشاره کرد [۵،۶]. از مهم‌ترین نانوپرکننده‌ها که بسیار مورد توجه واقع شده‌اند، می‌توان به نانوذرات سیلیکا اشاره کرد. این نانوذرات در حالت کلی به سه روش در تهیه نانوکامپوزیت‌ها به کار برده می‌شوند: اختلاط نانوذرات سیلیکا با ماتریس پلیمری، اختلاط نانوذرات سیلیکا با مونومر و سپس پلیمر شدن مونومر، اختلاط پیش‌ماده سیلیکا و مونومر و سپس پلیمر شدن پیش‌ماده سیلیکا و مونومر [۷].

در سال ۱۹۹۲ شرکت موبایل اولین گزارش خود را مبنی بر سنتز مواد میان‌متخلخل (معروف به خانواده M41S) ارائه کرد. پس از آن بود که این خانواده از ترکیبات توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرد [۸]. از آن زمان تاکنون تلاش‌های گسترده‌ای برای بهبود روش‌های سنتزی و ارائه کاربردهای نوین برای این دسته از ترکیبات انجام شده است. مواد میان‌متخلخل ذرات متخلخلی هستند که اندازه حفره‌های آنها بین ۲-۵۰ nm متغیر است. خانواده ترکیبات M41S با توجه به آرایش ساختار و قرارگیری حفره‌ها به سه گروه کلی MCM-41 با ساختار میله‌ای، MCM-48 با ساختار مکعبی و MCM-50 با ساختار لایه‌ای دسته‌بندی می‌شوند [۹]. مساحت سطح ویژه زیاد، کانال‌های باریک و منظم، حجم حفره‌های زیاد و پایداری گرمایی از مهم‌ترین مشخصات نانوذرات MCM-41 به‌شمار می‌آید که سبب شده‌اند، این نانوذرات به‌عنوان معروف‌ترین و محبوب‌ترین عضو این خانواده شناخته شود [۱۰،۱۱]. همچنین، به دلیل همین مشخصات منحصر به فرد است که MCM-41 در بسیاری از زمینه‌های پژوهشی از جمله علوم نانو، نانوکامپوزیت‌های پلیمری، تبادل یون و بستر کاتالیزور وارد شده است [۱۲،۱۳].

حجم عمده محصولات پلیمری به واسطه کاربرد روش پلیمر شدن رادیکالی معمولی (FRP) تولید می‌شوند، اما کاربری

آن همواره با مجموعه نقص‌هایی نیز همراه است که از آن جمله می‌توان به ضعف کنترل‌پذیری وزن مولکولی و توزیع آن، ضعف در طراحی دقیق ساختار مولکولی پلیمر محصول و ناتوانی در سنتز کوپلیمرهای قطعه‌ای اشاره کرد [۱۴]. کنترل دقیق وزن مولکولی و ترکیب زنجیرهای پلیمری از اهداف دیرین پژوهشگران شیمی پلیمر به‌شمار می‌آید. با کشف و گسترش پلیمر شدن آنیونی این هدف به تحقق پیوست، اما محدودیت‌های موجود در کاربری این روش و نیز تمایل به ارائه روشی که بتواند مزایای عمده FRP را نیز به همراه داشته باشد، به کشف روش‌های پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده (CRP) منجر شد. پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP)، پلیمر شدن رادیکالی با واسطه نیتروکسید (NMP) و پلیمر شدن انتقال افزایشی-جدایشی بازگشت‌پذیر (RAFT) به‌عنوان سه روش محبوب و مورد توجه از روش‌های CRP شناخته شده‌اند. از این میان ATRP با توجه به مزایای حائز اهمیت آن بیشتر از سایر روش‌ها مورد توجه واقع شده است [۱۵،۱۶]. حساسیت کمتر به ناخالصی‌ها، آسان بودن شرایط کاری آن مانند دما و فشار و نیز در دسترس بودن مواد مورد نیاز آن به شکل تجاری، قابلیت کاربری آن در محیط‌ها و سامانه‌های مختلف پلیمر شدن از جمله مزایای ویژه روش ATRP به‌شمار می‌آید [۱۷]. از طرف دیگر، با استفاده از این روش طیف گسترده‌ای از مونومرهای مختلف مانند مونومرهای استیرنی، آکریلات‌ها، متاکریلات‌ها، آکریلونیتریل و آکریل‌آمیدها قابل پلیمر شدن هستند [۱۸]. به واسطه اصلاح ساختار کمپلکس استفاده شده و نیز انتخاب صحیح سامانه آغاز به‌راحتی می‌توان ATRP را در انواع محیط‌های پلیمر شدن به کار برد. سامانه آغاز (AGET) (activators generated by electron transfer)، فعال‌کننده‌هایی که با انتقال الکترون تولید می‌شوند، از گونه‌های جدید آغاز روش ATRP به‌شمار می‌آید. در این روش به‌جای استفاده از آغازگرهای رادیکالی معمولی، از ماده‌ای کاهنده برای واکنش با ذرات مس (II) و تولید فعال‌کننده‌های مورد نیاز استفاده می‌شود. از مهم‌ترین مزایای این روش قابلیت کنترل سرعت پلیمر شدن به وسیله مقدار ماده کاهنده است. گفتنی است، این روش از بهترین روش‌ها برای تهیه کوپلیمرهای قطعه‌ای خالص به‌شمار می‌آید. از مواد کاهنده استفاده شده در این روش می‌توان به اسکوربیک اسید، هیدرازین و مس اشاره کرد. همچنین، این روش آغاز، به‌عنوان مهم‌ترین و کارآمدترین سامانه آغاز، در پلیمر شدن مینی‌امولسیون شناخته شده است [۱۹،۲۰]. طرح عمومی سامانه آغاز AGET در شکل ۱ نشان داده شده است.

سامانه آغاز (ARGET) (activators regenerated by electron transfer)، فعال‌کننده‌هایی که به وسیله انتقال الکترون بازتولید می‌شوند،

کاربرد روش ATRP آغاز شده از روی سطح انجام شد. در این بررسی دو سامانه آغاز نوین AGET و ARGET در ATRP برای تهیه ماتریس پلی‌استیرنی به کار گرفته شدند. سامانه‌های مزبور برای استفاده از ترکیبات مس (II) در ابتدای فرایند، سهولت انجام واکنش ATRP را به ارمغان آورده‌اند. ضمن اینکه استفاده از عوامل کاهنده مورد تأیید سازمان غذا و دارو نیز از دیگر امتیازات ویژه روش‌های نوین آغاز ATRP در راستای صنعتی کردن آن است. در این مطالعه، نانوذرات میان‌متخلخل سیلیکا MCM-41 پس از سنتز، به روش پلیمرشدن درجا در ماتریس پلیمری با ساختار معین تهیه شده از راه ATRP پراکنش یافت و ضمن مطالعه اثر این نانوذرات روی پلیمرشدن، خواص گرمایی محصولات نیز ارزیابی شد.

تجربی

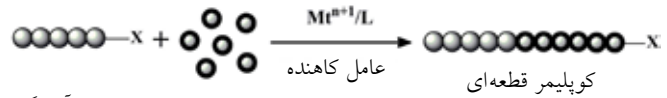
مواد

استیرن ۹۹٪ ساخت Aldrich از ستون پر شده با آلومین خنثی برای حذف بازدارنده‌ها عبور داده شد. سایر ترکیبات شامل برمید مس (II)، CuBr_2 ۹۹٪ ساخت Fluka، پتامتیل‌دی‌اتیلن‌تری‌آمین (PMDETA) ۹۹٪، اتیل‌آلفا‌برموایزوبوتیرات (EBiB) ۹۷٪، آنیسول ۹۹٪ و آلومینا ۹۹٪ از شرکت Aldrich، ۲-اتیل‌هگزانات قلع (II)، $\text{Sn}(\text{EH})_2$ ۹۵٪ از شرکت Sigma [۲] و تتراهیدروفوران (THF)، ۹۹٪ ستیل‌تری‌متیل آمونیوم برمید (CTAB) ۹۷٪، محلول آمونیوم ۲۵wt٪ در آب، اتانول ۹۹٪ و تترا اتوکسی سیلان (TEOS) همگی از شرکت Merck بدون هیچ عملیات اضافی استفاده شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

سنتر نانوذرات کروی شکل MCM-41

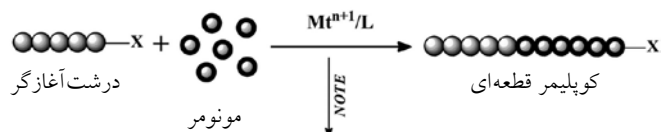
ابتدا مقداری مشخص از CTAB (g) (۵/۰۱) در ۱۰۰ mL آب حل شده و به مدت ۵ min تحت اختلاط شدید قرار داده شد. سپس برای تشکیل ژل، ۳۷/۴ mL از محلول آمونیوم به تدریج و تحت اختلاط به محلول آبی تهیه شده افزوده شد. محلول حاصل به مدت ۱۰ min در دمای محیط تحت چرخش قرار داده شد. پس از آن، مقدار ۱۵۲ mL اتانول به آن اضافه و مجدداً به مدت ۲۰ min تحت چرخش قرار داده شد. در مرحله بعد، TEOS (۱۰/۲ mL) به شکل قطره و به تدریج طی ۳۰ min به محلول مزبور اضافه شده و محلول حاصل به مدت ۳ h تحت اختلاط قرار داده شد. رسوب سفیدرنگ تشکیل شده با آب چند مرتبه شست‌وشو داده شده و در گرم‌خانه با دمای ۱۱۰°C به مدت ۱ h



شکل ۱- طرح عمومی سامانه آغاز AGET در ATRP. درشت‌آغازگر مونومر عامل کاهنده

نیز از سامانه‌های آغاز جدید ATRP به‌شمار می‌آیند (شکل ۲). اساس عملکرد این روش نیز مشابه روش AGET است. در ARGET عامل کاهنده بیشتری استفاده می‌شود، در نتیجه فعال‌کننده‌های ATRP به شکل پیوسته تولید شده و وارد چرخه می‌شوند. از این رو، غلظت ذرات مس (II) اولیه می‌تواند به شکل مشخصی کاهش داده شود. بنابراین، عمده‌ترین مزیت روش ARGET کاهش مشخص غلظت کمپلکس فلزی در محصولات نهایی است. از طرف دیگر ثابت شده است، کاربرد این روش منجر به تهیه محصولاتی با وزن مولکولی زیاد نیز می‌شود که با توجه به غلظت کم عناصر فلزی در محصولات استفاده از عوامل کاهنده مورد تأیید، می‌توان به کاربردهای صنعتی روش ARGET نیز توجه ویژه کرد. از مواد کاهنده استفاده شده در این روش می‌توان به ۲-اتیل‌هگزانات قلع (II)، اسکوربیک اسید، هیدرازین و گلوکوز اشاره کرد [۲۱، ۲۲].

مروری مختصر بر منابع به‌روشنی مشخص می‌سازد، روش‌های پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده جزء روش‌های مورد توجه برای تهیه انواع نانوکامپوزیت‌ها به‌شمار می‌آید. Hong و همکاران [۲۳] سنتز نانوساختارهای پوسته-هسته‌ای را گزارش کردند که هسته آن از جنس نانوذرات میان‌متخلخل سیلیکا و پوسته از جنس پلیمر بوده است. در این مطالعه، از پلیمرشدن RAFT آغاز شده از روی سطح خارجی نانوذرات برای تهیه پوسته پلیمری استفاده شد. Blas و همکاران [۲۴] نیز با کاربرد پلیمرشدن NMP آغاز شده از روی سطح موفق شدند، انواع مختلفی از نانوکامپوزیت‌های پلیمر-نانوذرات میان‌متخلخل سیلیکا را سنتز کنند. به روش مشابه کاربرد روش ATRP نیز در مراجع عنوان شده است [۲۵]. به‌عنوان مثال، میر و همکاران [۲۶] اثرهای اضافه‌شدن نانوذرات سیلیکا و میان‌متخلخل سیلیکا را بر خواص گرمایی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌های حاصل بررسی کردند. مشارکت این نانوذرات در ماتریس پلیمری به دو روش مذاب و



۱- عامل کاهنده اضافی
۲- غلظت کم کاتالیزور

شکل ۲- طرح عمومی سامانه آغاز ARGET در ATRP.

۷ mL آنیسول به راکتور منتقل شدند. آنگاه، ورودی‌های راکتور با درپوش‌های لاستیکی بسته شد. این مرحله باید با دقت کافی همراه باشد، چون حین انجام واکنش نباید امکان ورود اکسیژن به محیط واکنش وجود داشته باشد. سپس، مقدار ۰/۰۲ mL از PMDETA (۰/۱۳ mmol) با سرنگ به راکتور تزریق شد. اکنون محیط واکنش سه مرتبه عاری از اکسیژن شده و با گاز خنثی نیتروژن پر شد. در این مرحله با تشکیل کمپلکس‌های $\text{CuBr}_2/\text{PMDETA}$ محیط واکنش به رنگ سبز تغییر یافت. هنگامی که اکثریت کمپلکس‌ها تشکیل شدند مقادیر ۰/۱۲ mL از EBiB (۰/۰۸۷ mmol) و ۰/۰۲ mL از $\text{Sn}(\text{EH})_2$ (۰/۰۸۷ mmol) با سرنگ به محیط واکنش تزریق شدند. سپس، دمای محیط واکنش طی ۵ min به 110°C افزایش داده شد. برای تهیه انواع نانوکامپوزیت‌ها نیز لازم است، مقدار مشخص (درصد وزنی معین) از نانوذرات در ۱۰ mL استیرن به مدت ۱۵ h تحت اختلاط قرار داده شده و سپس مراحل گفته شده عیناً تکرار شوند. نام‌گذاری نمونه‌های پلیمری و نانوکامپوزیتی براساس نحوه تهیه و درصد نانوذرات در جدول ۲ آمده است.

جداسازی زنجیرهای پلیمری از نانوذرات MCM-41 و حذف کاتالیزور
برای جداسازی زنجیرهای پلیمری از نانوذرات MCM-41، ابتدا نمونه‌ها در حلال THF حل شدند. سپس، به روش ابرمرکزگریزی با سرعت زیاد و عبور محلول از صافی‌های $0.2 \mu\text{m}$ نانوذرات MCM-41 از زنجیرهای پلیمر جدا شدند. در مرحله بعد، عبور محلول از ستون آلومینا منجر به حذف کاتالیزور از محلول شد.

شناسایی

الگوهای پراش پرتو X (XRD) با دستگاه Siemens D5000 در محدوده زاویه 10° - 2° و با استفاده از پرتو دهی با طول موج 0.15406 m در دمای محیط به دست آمدند. سرعت پویش معادل با

جدول ۲- نام‌گذاری نمونه‌های پلیمری و نانوکامپوزیتی تهیه شده به روش ARGET ATRP.

مقدار نانوذرات (%wt)	روش تهیه	نمونه
۰	PS-ARGET ATRP	ARG
۱	درجا ARGET ATRP	PS-ARG-N 1
۲	درجا ARGET ATRP	PS-ARG-N 2
۳	درجا ARGET ATRP	PS-ARG-N 3

مدت زمان اختلاط مونومر با نانوذرات MCM-41، ۱۵ h بود.

۴۸ خشک شد. برای حذف CTAB، پودر سفید حاصل به مدت ۶ h در دمای 55°C قرار گرفت (سرعت تغییرات دما $1^\circ\text{C}/\text{min}$).

تهیه درجای نانوکامپوزیت‌های پلی‌استیرن به روش AGET ATRP

واکنش پلیمرشدن در راکتور ۱۰۰ mL شیشه‌ای دوجداره مجهز به چگالنده و شیر ورودی نیتروژن انجام شد. برای تهیه پلی‌استیرن، ابتدا مقادیر ۰/۱۹۴ g از CuBr_2 (۰/۸۷ mmol)، ۲۰ mL استیرن و ۷ mL آنیسول به راکتور منتقل شدند. آنگاه ورودی‌های راکتور با درپوش‌های لاستیکی بسته شد. این مرحله باید با دقت کافی همراه باشد، چون حین انجام واکنش نباید امکان ورود اکسیژن به محیط واکنش وجود داشته باشد. سپس، مقدار ۰/۱۸ mL از PMDETA (۰/۸۷ mmol) به وسیله سرنگ به راکتور تزریق شد. اکنون محیط واکنش سه مرتبه عاری از اکسیژن شده و با گاز خنثی نیتروژن پر شد. در این مرحله با تشکیل کمپلکس‌های $\text{CuBr}_2/\text{PMDETA}$ محیط واکنش به رنگ سبز تغییر یافت. هنگامی که اکثریت کمپلکس‌ها تشکیل شدند، مقادیر ۰/۱۲ mL از EBiB (۰/۸۷ mmol) و ۰/۱۴ mL از $\text{Sn}(\text{EH})_2$ (۰/۴۳ mmol) با سرنگ به محیط واکنش تزریق شدند. سپس، دمای محیط واکنش طی ۵ min به 110°C افزایش داده شد. برای تهیه انواع نانوکامپوزیت‌ها نیز لازم است، مقدار مشخص (درصد وزنی معین) از نانوذرات در ۱۰ mL استیرن به مدت ۱۵ h تحت اختلاط قرار داده شده و سپس مراحل گفته شده عیناً تکرار شوند. نام‌گذاری نمونه‌های پلیمری و نانوکامپوزیتی براساس نحوه تهیه و درصد نانوذرات در جدول ۱ آمده است.

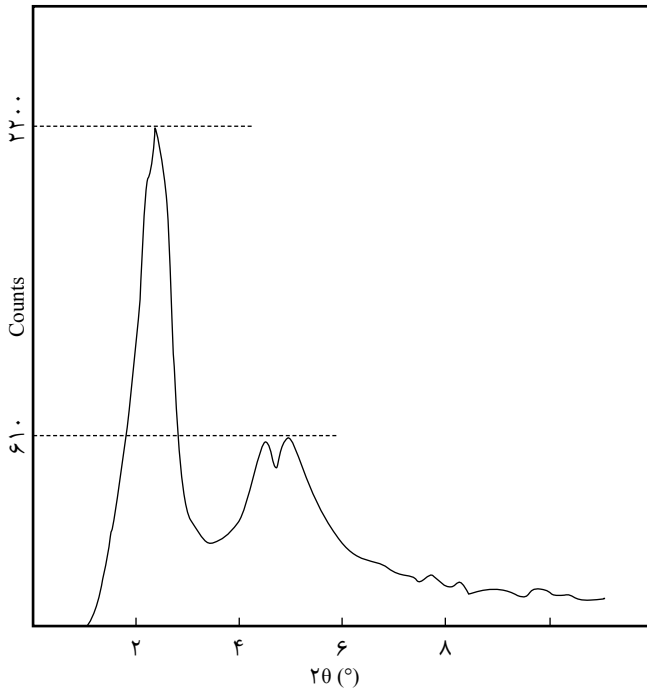
تهیه درجای نانوکامپوزیت‌های پلی‌استیرن به روش ARGET ATRP

واکنش پلیمرشدن در راکتور ۱۰۰ mL شیشه‌ای دوجداره مجهز به چگالنده و شیر ورودی نیتروژن انجام شد. برای تهیه پلی‌استیرن ابتدا مقادیر ۰/۰۱۹ g از CuBr_2 (۰/۰۸۷ mmol)، ۲۰ mL استیرن و

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

مقدار نانوذرات (%wt)	روش تهیه	نمونه
۰	AGET ATRP	NPS
۱	درجا AGET ATRP	PSN 1
۲	درجا AGET ATRP	PSN 2
۳	درجا AGET ATRP	PSN 3

مدت زمان اختلاط مونومر با نانوذرات MCM-41، ۱۵ h بود.



شکل ۳- الگوی XRD نمونه MCM-41 سنتز شده.

از دمای محیط تا 220°C بوده است. 5 mg از نمونه در ظروف آلومینیمی ویژه استفاده شد. کالیبره کردن دستگاه با استانداردهای ایندیم و روی انجام شد.

نتایج و بحث

شکل‌شناسی و خواص ذاتی نانوذرات از جمله عوامل مؤثر در سینتیک پلیمرشدن و نیز خواص نانوکامپوزیت‌های نهایی است. بنابراین، ارزیابی این خواص برای نانوذرات MCM-41 حائز اهمیت است. ساختار اختصاصی نانوذرات MCM-41 با به‌کارگیری آزمون پراش پرتو X (XRD) بررسی شد (شکل ۳). مشاهده سه پیک مجزا (سه بازتاب مجزا) در محدوده 2θ برابر $2/3$ ، $4/7$ و $5/7$ ناشی از بازتاب از صفحه‌های (100)، (110) و (200) به‌خوبی نمایانگر شبکه شش‌وجهی و ساختار حفره‌ها با آرایش شش‌وجهی در نانوذرات

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

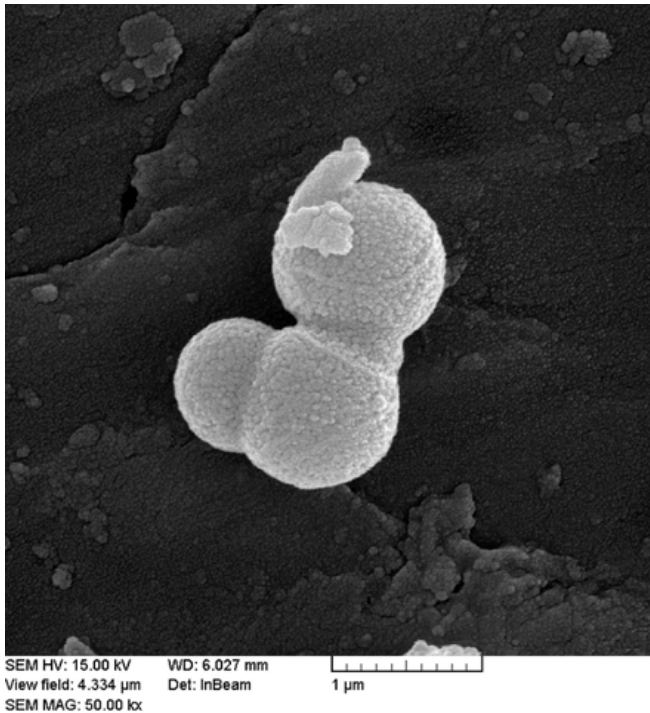
مساحت سطح (m^2/g)		قطر متوسط حفره‌ها*، $4V/A$ (\AA)
BET	Langmuir	
992/95	1497/05	21/93

* با BET.

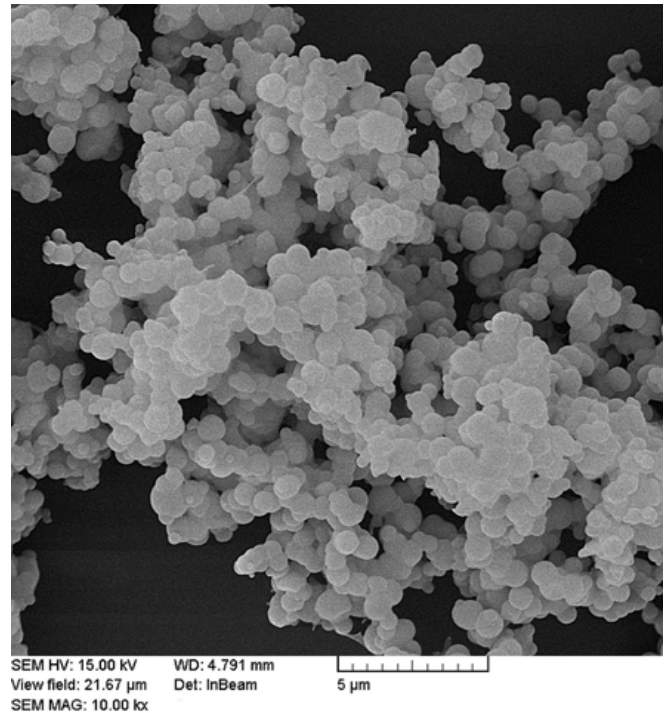
$0.2\%/s$ و ولتاژ و جریان به ترتیب برابر با 35 kV و 20 mA استفاده شد. مطالعه مقدار تخلخل و مساحت سطح نانوذرات تهیه شده به کمک دستگاه Quntachrom QS18 (Quntasurb) در دمای 77 K انجام شد. از هلیوم به‌عنوان گاز حامل استفاده شد و آشکارساز استفاده شده از نوع رسانایی سنج گرمایی بود. اندازه‌گیری سطوح مدنظر در دماهای گاززدایی 100°C و 300°C انجام شد. سلول اندازه‌گیری دستگاه که به حالت لوله‌ای U-شکل از جنس کوارتز است، درون جعبه خشک (glovebox) با مقدار کافی از نمونه پر شده و در آن بسته شده سپس با وصل کردن سل به دستگاه BET و عبور جریان نیتروژن از روی آن اندازه‌گیری انجام شد.

برای بررسی شکل‌شناسی و توزیع اندازه ذرات نمونه سنتز شده، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل Philips XL30 ساخت هلند با ولتاژ 17 kV برای شتاب‌دادن الکترون به کار گرفته شد. برای بررسی ساختار متخلخل نانوذرات تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips EM 208 ساخت هلند با ولتاژ 200 kV استفاده شد. درجه تبدیل به روش رنگ‌نگاری گازی (GC, Agilent-6890N) معین شد. برای تعیین متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی و توزیع آن از روش رنگ‌نگاری ژل‌تراوایی (GPC, Waters 2000 Agilent 1100) با آشکارساز براساس شاخص شکست استفاده شد. ستون‌های استفاده شده به شکل متوالی به هم وصل شدند (PLgel $10\ \mu\text{m}$, $500\ \text{\AA}$ ، $1000\ \text{\AA}$ و $10000\ \text{\AA}$). ماده مرجع پلی‌استیرن استاندارد بوده و حلال مدنظر THF با سرعت جریان 1 mL/min در دمای 30°C بود. از آنجا که نمونه‌های خروجی از راکتور دارای مقدار زیادی کمپلکس فلز انتقالی مس‌اند، برای جلوگیری از آسیب دیدن ستون‌های دستگاه GPC و نیز جلوگیری از خطای احتمالی، به خارج‌سازی یون مس از نمونه‌ها نیاز است. بنابراین، نمونه‌ها در حلال THF حل شده و از ستون آلومین خشتی عبور داده شدند. بدین ترتیب، یون مس جذب ستون شده و محلول پلی‌استیرن در THF از ستون خارج شد. نمونه‌های نانوکامپوزیت نیز پس از جداسازی نانوذرات سیلیکا و یون مس بررسی شدند.

آزمون گرم‌وزن‌سنجی با دستگاه تجزیه‌گر مقاومت گرمایی (PL Polymer Laboratories, TGA 1000) ساخت انگلستان انجام شد. منحنی‌های TGA از دمای محیط تا دمای 700°C و سرعت گرمادهی 10°C/min زیر جو نیتروژن با سرعت جریان 50 mL/min به دست آمدند. برای بررسی اثر نانوذرات بر دمای انتقال شیشه‌ای نانوکامپوزیت‌های حاصل از گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) ساخت شرکت Netzsch آلمان مدل F3200 و با سرعت گرمادهی برابر با 10°C/min زیر جو نیتروژن استفاده شد. محدوده دمای کاربردی



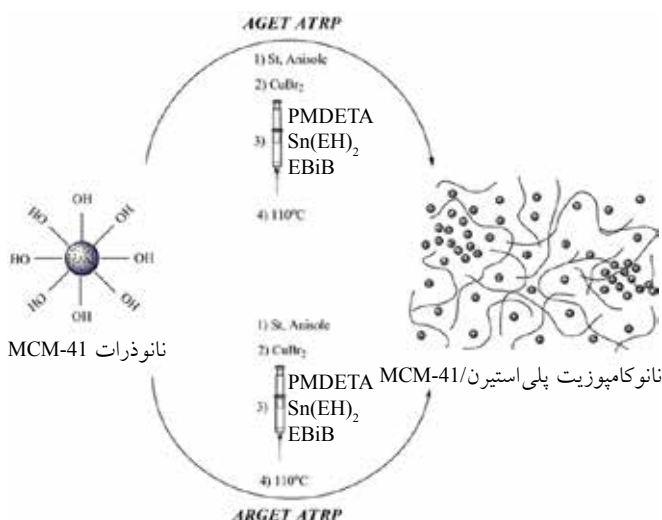
(ب)



(الف)

شکل ۴- تصاویر SEM نانوذرات MCM-41 در دو بزرگ‌نمایی متفاوت.

ذرات در محدوده اندازه ۵۰۰ nm تا ۸۰۰ nm قرار دارند، البته تعدادی ذرات با اندازه‌های بزرگ‌تر (حدود ۱۰۰۰ nm) نیز مشاهده می‌شوند. با انحلال نمونه سنتز شده در حلال تولوئن (محلول ۱٪ وزنی و با اختلاط شدید)، تصویر مناسبی از نانوذرات MCM-41 سنتزی به دست آمد که میان متخلخل بودن ذرات و وجود حفره‌ها نیز به خوبی در آن قابل مشاهده است. ساختار اسفنجی و متخلخل و

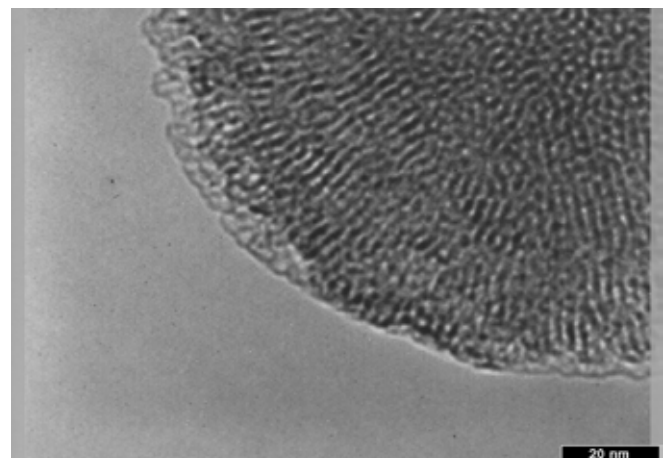


شکل ۶- طرح عمومی تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی‌استیرن/MCM-41 به دو روش AGET ATRP و ARGET ATRP.

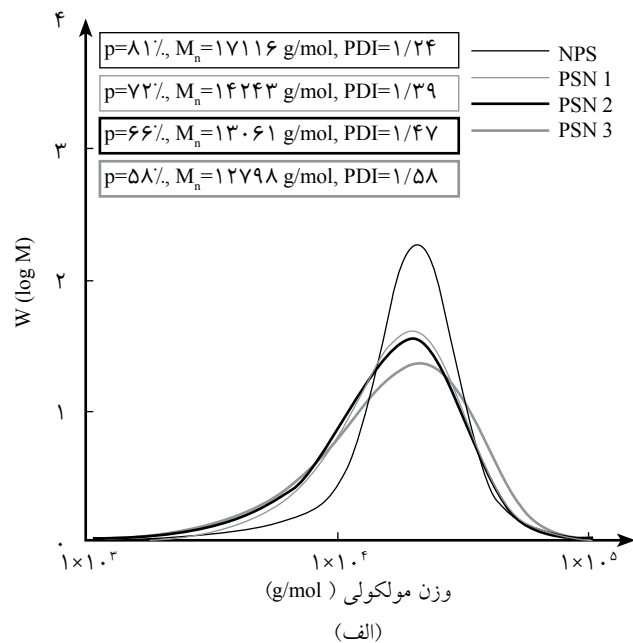
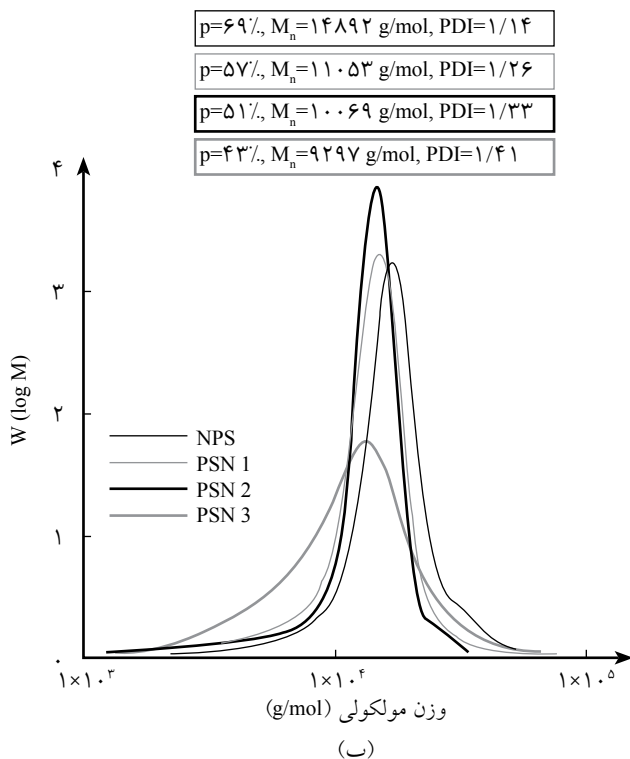
سنتز شده است [۲۷].

نتایج حاصل از آزمون جذب و واجذب هم‌دمای نیتروژن که در جدول ۳ آمده نیز بیانگر مساحت سطح زیاد و قطر منافذ حدود ۲/۲ nm برای نانوذرات سنتز شده است. بیشتر بودن مساحت سطح نانوذرات منجر به افزایش برهم‌کنش میان نانوذرات و ماتریس پلیمری شده و پراکنش بهتری از نانوذرات را نتیجه می‌دهد.

بررسی شکل‌شناسی و توزیع اندازه ذرات MCM-41 سنتزی با SEM انجام شد. شکل ۴ دو تصویر با بزرگ‌نمایی‌های متفاوت از نمونه‌های سنتزی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود،



شکل ۵- تصاویر TEM نانوذرات MCM-41.



شکل ۷- رنگ‌نگاشت GPC نمونه پلی‌استیرن خالص و انواع نانوکامپوزیت‌های آن: (الف) سامانه AGET ATRP و (ب) سامانه ARGET ATRP.

جداسازی نانوذرات از ماتریس پلیمری و حذف کاتالیزور با استفاده از داده‌های حاصل از آزمون رنگ‌نگاری ژل تراوایی (GPC) محاسبه شد. طبق معادله‌های مربوط، برای محاسبه وزن مولکولی از لحاظ نظری به داشتن مقدار عددی درجه تبدیل نیاز است. بنابراین، وزن مولکولی عددی نظری از داده‌های حاصل از رنگ‌نگاری گازی به دست می‌آید. وزن مولکولی نظری از معادله (۱) محاسبه می‌شود:

$$M_n^{\text{Theo}} = \frac{[St]_0}{[EBiB]_0} \times \text{Conversion} \times M_{\text{monomer}} \quad (1)$$

در این معادله، $[St]_0$ و $[EBiB]_0$ به ترتیب غلظت‌های اولیه مونومر

وجود کانال‌های منظم در نانوذرات تهیه شده نیز با تصویر حاصل از میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) تأیید شد (شکل ۵). پس از تهیه نانوذرات MCM-41، پراکنش تصادفی آنها در ماتریس پلی‌استیرنی با به‌کارگیری پلیمرشدن درجا انجام شد. ماتریس‌های پلی‌استیرنی نیز به دو روش متفاوت آغاز AGET و ARGET در پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم سنتز شدند. طرح عمومی انجام واکنش‌های پلیمرشدن و تهیه نانوکامپوزیت‌ها در شکل ۶ نشان داده شده است.

وزن مولکولی متوسط عددی، وزن مولکولی متوسط وزنی و نیز شاخص پراکنش نمونه‌های پلیمری و نانوکامپوزیتی پس از

جدول ۴- نتایج حاصل از آزمون GPC برای سامانه AGET ATRP.

شاخص چندتوزیعی	متوسط وزنی وزن مولکولی (g/mol)	متوسط عددی وزن مولکولی (g/mol)		تبدیل (%)	نمونه
		تجربی	نظری		
۱/۲۴	۲۱۳۹۲	۱۷۱۱۶	۱۶۸۷۵	۸۱	NPS
۱/۳۹	۱۹۸۴۸	۱۴۲۴۳	۱۵۰۰۰	۷۲	PSN 1
۱/۴۷	۱۹۲۴۵	۱۳۰۶۱	۱۳۷۵۰	۶۶	PSN 2
۱/۵۸	۲۰۲۲۱	۱۲۷۹۸	۱۲۰۸۳	۵۸	PSN 3

زمان واکنش برای تمام نمونه‌ها ۸ h بود.

جدول ۵- نتایج حاصل از آزمون GPC برای سامانه ARGET ATRP.

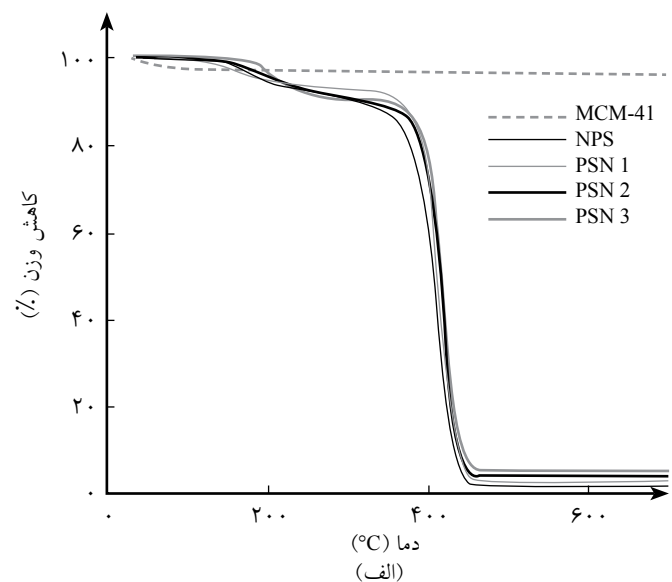
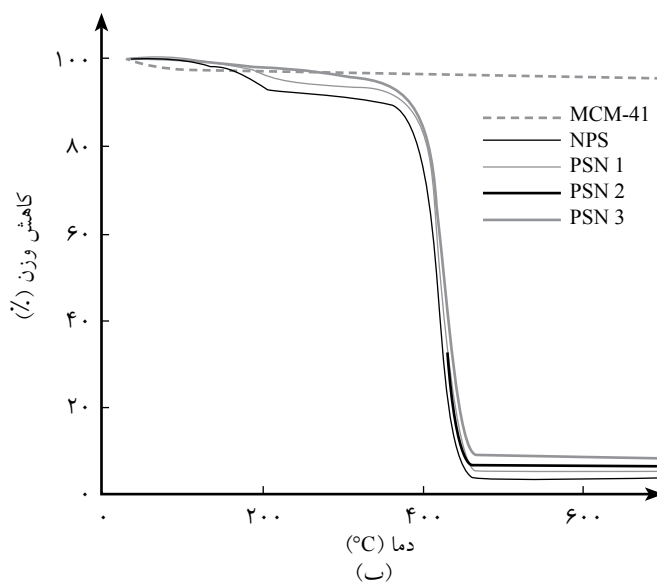
شاخص چندتوزیعی	Cu (ppm)	متوسط وزنی وزن مولکولی (g/mol)	متوسط عددی وزن مولکولی (g/mol)		تبدیل (%)	نمونه
			تجربی	نظری		
۱/۱۴	۵۰۰	۱۶۹۷۷	۱۴۸۹۲	۱۴۳۸۱	۶۹	PS-ARG
۱/۲۶	۵۰۰	۱۳۹۲۷	۱۱۰۵۳	۱۱۸۸۰	۵۷	PS-ARG-N 1
۱/۳۳	۵۰۰	۱۳۳۹۲	۱۰۰۶۹	۱۰۶۲۹	۵۱	PS-ARG-N 2
۱/۴۱	۵۰۰	۱۳۱۰۹	۹۲۹۷	۸۹۶۲	۴۳	PS-ARG-N 3

زمان واکنش برای تمام نمونه‌ها ۲۱ h بود.

وزن مولکولی و افزایش شاخص چندتوزیعی (PDI) مهم‌ترین آثار مشاهده شده هستند. به واسطه وجود نانوذرات میان‌متخلخل MCM-41 در محیط پلیمرشدن، رادیکال‌ها و کمپلکس‌های فلزی موجود در محیط می‌توانند به وسیله حفره‌های متعدد این نانوذرات به دام افتاده و بدین ترتیب از دسترس خارج شوند. بنابراین، تعادل عمومی ATRP دستخوش تغییر می‌شود که آثار این تغییر، مقدار تبدیل و متوسط عددی وزن مولکولی کمتر و نیز مقادیر PDI پهن‌تر را نتیجه می‌دهد. واضح است، با افزایش مقدار نانوذرات در ماتریس پلیمری، احتمال وقوع این نوع اختلالات در تعادل نیز افزایش می‌یابد و به موازات آن مقدار تبدیل و وزن مولکولی محصولات نیز کاهش بیشتری نشان می‌دهند. از طرف دیگر، افزایش مقدار عددی شاخص چندتوزیعی با افزایش مقدار نانوذرات در محیط نیز با توجه به نقش نانوذرات در محیط پلیمرشدن به‌عنوان ناخالصی که می‌تواند واکنش‌های اختتام و

استیرن و آغازگر ATRP هستند.

نتایج حاصل از آزمون GPC نشان می‌دهد، برای تمام نمونه‌های سنتزی پیک یکتایی با توزیع باریک حاصل شده است. نتایج حاصل از آزمون GPC برای سامانه AGET ATRP در شکل ۷-الف و برای سامانه ARGET ATRP در شکل ۷-ب نشان داده شده است. همچنین، داده‌های حاصل از آنها نیز به ترتیب در جدول‌های ۴ و ۵ آمده است. این جدول‌ها وزن‌های مولکولی و شاخص چندتوزیعی نمونه‌های پلیمری و نانوکامپوزیتی را نشان می‌دهند. توافق مناسب میان وزن مولکولی متوسط عددی تجربی و نظری و نیز مقادیر عددی شاخص چندتوزیعی حاکی از کنترل‌پذیری فرایند پلیمرشدن است [۲،۶،۲۸]. با توجه به مقادیر ارائه شده در جدول‌های ۴ و ۵ به‌وضوح مشخص می‌شود، افزایش نانوذرات کروی MCM-41 آثار قابل‌توجهی را بر پلیمرشدن اعمال کرده است. کاهش مقدار تبدیل، کاهش متوسط عددی



شکل ۸- دمانگشت‌های TGA نمونه پلی‌استیرن خالص و انواع نانوکامپوزیت‌های آن: (الف) سامانه AGET ATRP و (ب) سامانه ARGET ATRP.

جدول ۶- نتایج حاصل از آزمون TGA.

ARGET ATRP				نمونه	AGET ATRP				نمونه
Tx (°C)			خاکستر، ۶۰۰°C (%)		Tx (°C)			خاکستر، ۶۰۰°C (%)	
T _{0.4}	T _{0.7}	T _{0.9}			T _{0.4}	T _{0.7}	T _{0.9}		
۴۱۴	۴۳۰	۴۴۴	۳/۵۳	PS-ARG	۳۹۹	۴۱۷	۴۳۲	۲/۰۳	NPS
۴۱۶	۴۳۳	۴۴۹	۵/۰۶	PS-ARG-N 1	۴۰۴	۴۱۹	۴۳۴	۳/۰۴	PSN 1
۴۱۹	۴۳۶	۴۵۱	۶/۳۱	PS-ARG-N 2	۴۰۸	۴۲۵	۴۳۸	۴/۲۹	PSN 2
۴۲۲	۴۴۰	۴۶۲	۸/۳۲	PS-ARG-N 3	۴۱۱	۴۲۷	۴۴۳	۵/۳۰	PSN 3

درصد خاکستر باقی‌مانده در دمای ۶۰۰°C و نیز دماهای مربوط به تخریب درصدی متفاوتی از نمونه‌های سنتزی برای هر دو سامانه ARGET ATRP و AGET ATRP در جدول ۶ آمده است. گفتنی است، نانوذرات MCM-41 خالص نیز در نهایت پس از سوختن کامل مقدار ۹۶/۳۲٪ خاکستر بر جای می‌گذارد.

طبق دمانگاشت‌های مربوط به نمونه‌های نانوکامپوزیتی که در شکل ۸ نشان داده شده است، سه مرحله مجزا برای تخریب می‌توان در نظر گرفت:

- محدوده دمایی حدود ۱۰۰°C که مربوط به خروج آب جذب شده روی نانوذرات است،

- محدوده دمایی میان ۳۰۰-۱۰۰°C که مربوط به خروج مواد فراری نظیر باقی‌مانده مونومر، گروه‌های عاملی و اولیگومرهای تشکیل شده است و

- مرحله اصلی تخریب که مربوط به تخریب پلیمر و نانوکامپوزیت‌هاست. 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 [۲،۳۱].

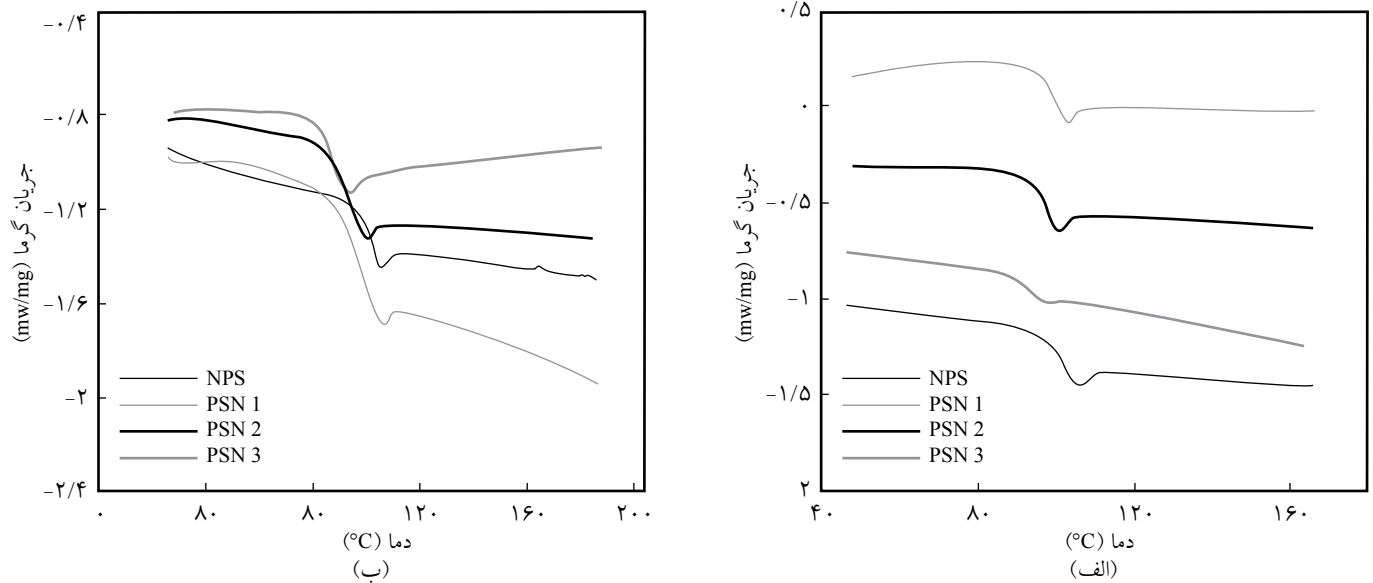
برای بررسی دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌های سنتزی و نیز اثر نانوذرات و محدودیت فضایی ناشی از آن بر تحرک زنجیرهای

انتقال زنجیر را افزایش دهد، به راحتی 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 زنده بودن و کنترل‌پذیری پلیمر شدن نسبت به پلیمر شدن خالص استیرن می‌کاهد [۲۸،۲۹]. افزون بر این، مقدار تحرک و آزادی حرکت رادیکال‌ها و درشت‌رادیکال‌ها در مجاورت نانوذرات MCM-41 کاهش می‌یابد. در نتیجه، سرعت پلیمر شدن نیز کاهش می‌یابد و مقدار تبدیل و متوسط عددی وزن مولکولی به سمت مقادیر کمتر جابه‌جا می‌شود. طبیعی است، این اثر در درصدی بیشتر نانوذرات به شکل آشکارتری نمایان می‌شود [۳۰].

با استفاده از آزمون گرموزن‌سنجی (TGA) پایداری گرمایی نمونه خالص پلی‌استیرن و نمونه‌های نانوکامپوزیتی ارزیابی شد. نتایج آزمون TGA برای سامانه‌های ARGET ATRP و AGET ATRP به ترتیب در شکل‌های ۸-الف و ۸-ب نشان داده شده‌اند. محدوده دمایی استفاده شده برای تمام آزمون‌ها بین ۳۰°C تا ۷۰۰°C بوده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پایداری گرمایی تمام نمونه‌های نانوکامپوزیتی از نمونه پلی‌استیرن خالص بیشتر است. در نمونه‌های نانوکامپوزیتی نیز با افزایش مقدار نانوذرات MCM-41 قرار داده شده در ماتریس پلیمری بهبود بیشتری در پایداری گرمایی حاصل می‌شود.

جدول ۷- نتایج حاصل از آزمون DSC.

ARGET ATRP				ATR PARGET			
Tg (°C)	M _n	PDI	نمونه	Tg (°C)	M _n	PDI	نمونه
۱۰۰/۳	۱۴۸۹۲	۱/۱۴	PS-ARG	۱۰۰/۱	۱۷۱۱۶	۱/۲۴	NPS
۹۴/۷	۱۱۰۵۳	۱/۲۶	PS-ARG-N 1	۹۷/۶	۱۴۲۴۳	۱/۳۹	PSN 1
۹۱/۱	۱۰۰۶۹	۱/۳۳	PS-ARG-N 2	۹۴/۹	۱۳۰۶۱	۱/۴۷	PSN 2
۸۵/۸	۹۲۹۷	۱/۴۱	PS-ARG-N 3	۹۱/۵	۱۲۷۹۸	۱/۵۸	PSN 3



شکل ۹- دمانگاشت‌های DSC نمونه پلی‌استیرن خالص و انواع نانوکامپوزیت‌های آن: (الف) سامانه AGET ATRP و (ب) سامانه ARGET ATRP.

نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیت‌های پلی‌استیرن/MCM-41 به دور روش AGET ATRP و ARGET ATRP در دمای 110°C سنتز شدند. مساحت سطح مناسب، شکل‌شناسی کروی، قطر منافذ حدود 2 nm و نیز اندازه متوسط حدود 600 nm برای نانوذرات MCM-41 سنتز شده تأیید شد. افزایش نانوذرات MCM-41 آثار قابل توجهی را بر هر دو سامانه AGET ATRP و ARGET ATRP اعمال می‌کند که کاهش در مقدار تبدیل نهایی مونومر و M_n از آن جمله هستند. همچنین، افزایش مقادیر PDI از $1/24$ به $1/58$ برای سامانه AGET ATRP و از $1/14$ به $1/41$ برای سامانه ARGET ATRP به ازای افزایش 3% وزنی نانوذرات MCM-41 مشاهده شد. بهبود پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌ها نسبت به پلیمر خالص و بهبود بیشتر آن با افزایش بیشتر مقدار نانوذرات MCM-41 نیز تأیید شد. کاهش T_g نانوکامپوزیت‌ها با افزایش نانوذرات MCM-41 نیز در آزمون‌های DSC مشاهده شد.

مراجع

- Du H., Xu G.Q., and Chin W.S., Synthesis, Characterization, and Nonlinear Optical Properties of Hybridized CdS-Polystyrene Nanocomposites, *Chem. Mater.*, **14**, 4473-4479, 2002.
- Khezri K., Haddadi-Asl V., Roghani-Mamaqani H., and Salami-Kalajahi M., Synthesis of Clay-Dispersed Poly(styrene-co-methyl methacrylate) Nanocomposite via Miniemulsion

- Atom Transfer Radical Polymerization: A Reverse Approach, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 2278–2286, 2012.
3. Wei L., Hu N., and Zhang Y., Synthesis of Polymer-Mesoporous Silica Nanocomposites, *Materials*, **3**, 4066-4079, 2010.
 4. Schaefer D.W. and Justice R.S., How Nano are Nanocomposites?, *Macromolecules*, **40**, 8501-8517, 2007.
 5. Zou H., Wu S., and Shen J., Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications, *Chem. Rev.*, **108**, 3893-3957, 2008.
 6. Khezri K., Haddadi-Asl V., Roghani-Mamaqani H., and Salami-Kalajahi M., Nanoclay-Encapsulated Polystyrene Microspheres by Reverse Atom Transfer Radical Polymerization, *Polym. Compos.*, **33**, 990–998, 2012.
 7. 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.
 8. 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.
 9. 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.
 10. 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.
 11. Nekoomanesh M., Arabi H., Nejabat G.R., Emami M., and Zohuri G., Preparation of Silicious Mesoporous Spherical and Rod-Like MCM-41 Using Cetyltrimethylammonium Bromide as the Structure Directing Agent, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **21**, 243-250, 2008.
 12. Nejabat G.R., Nekoomanesh M., Arabi H., Emami M., and Aghaei-Nieat M., Preparation of Polyethylene Nano-Fibres Using Rod-Like MCM-41/TiCl₄/MgCl₂/THF Bi-supported Ziegler-Natta Catalytic System, *Iran. Polym. J.*, **19**, 79-87, 2010.
 13. Yasmin T. and Müller K., Synthesis and Surface Modification of Mesoporous MCM-41 Silica Materials, *J. Chromat. A*, **1217**, 3362-3374, 2010.
 14. Braunecker W. and Matyjaszewski K., Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93-146, 2007.
 15. Min K. and Matyjaszewski K., Atom Transfer Radical Polymerization in Aqueous Dispersed Media, *Cent. Eur. J. Chem.*, **7**, 657-674, 2009.
 16. Cunningham M.F., Controlled/Living Radical Polymerization in Aqueous Dispersed Systems, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 365-398, 2008.
 17. Matyjaszewski K. and Xia J., Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, **101**, 2921-2990, 2001.
 18. 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. (Persian)*, **22**, 261-272, 2009.
 19. Zhang L., Cheng Z., Tang F., Li Q., and Zhu X., Iron(III)-Mediated ATRP of Methyl Methacrylate Using Activators Generated by Electron Transfer, *Macromol. Chem. Phys.*, **209**, 1705-1713, 2008.
 20. 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.
 21. Khezri K., Haddadi-Asl V., Roghani-Mamaqani H., and Salami-Kalajahi M., Polystyrene-Organoclay Nanocomposites Produced by In Situ Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Polym. Eng.*, **32**, 235-243, 2012.
 22. Jakubowski W., Min K., and Matyjaszewski K., Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene, *Macromolecules*, **39**, 39-45, 2006.
 23. 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.
 24. 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.
 25. 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, *Macro-*

- molecules*, **41**, 8584-8591, 2008.
26. 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.
 27. Tai X.M., Wang H.X., and Shi X.Q., A Novel Method for the Synthesis of Mesoporous Molecular Sieve MCM-41, *Chin. Chem. Lett.*, **16**, 843-845, 2005.
 28. 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.
 29. 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.
 30. Sarsabili M., Parvini M., Salami-Kalajahi M., and Asfadedh A., Effect of MCM-41 Nanoparticles on the Kinetics of Free Radical and RAFT Polymerization of Styrene, *Iran. Polym. J.*, **22**, 155-163, 2013.
 31. 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.