

# سنتز نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن/میکا به روش پلیمریزاسیون

## رادیکالی جهت ساخت بدنه‌ی شناورهای تندرو

حامد محمدی<sup>۱</sup>، غلامرضا فروغی نعمت‌الهی<sup>۲</sup>، امین نجفی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، h.m1@aol.com

۲- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، مرکز رشد خلاقیت و نوآوری صنایع دریایی، gh.foroghi@yahoo.com

۳- دکتری کشتی‌سازی، آزمایشگاه ملی دریایی شهدای خلیج فارس، najafi.sharif@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۹۶/۰۵/۲۸؛ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۷/۱۹)

### چکیده:

در این مطالعه، جهت ساخت بدنه‌ی کامپوزیتی شناور از ترکیب پلی‌پروپیلن و میکا کلوزیت استفاده شد. نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن/میکا به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم درجا با استفاده از فعال‌کننده‌ی تولیدشده با انتقال الکترون در مجاورت میکا اصلاح‌شده با نسبت مولی برابر از دو ماده فعال سطحی دو دسیل تری‌متیل‌آمونیم‌برمید و وینیل‌بنزیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌کلرید سنتز شد. ماهیت زنده پلیمرشدن با توزیع وزن مولکولی باریک و شاخص پراکندگی در محدوده ۱،۱۳-۱،۱۵ تأیید شد. وجود ساختارهای بین‌لایه‌ای و ورق‌های در پلیمر زمینه با الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مشاهده شد. نتایج به دست آمده از گرما وزن‌سنجی، پایداری گرمایی جزئی را برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی نسبت به کوپلیمر خالص نشان داد. نتایج به دست آمده از گرماسنجی پویایی تفاضلی کاهش دمای انتقال شیشه‌ای با افزایش میکا را برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی نشان داد. کاهش وزن مولکولی نانوکامپوزیت‌ها و تضعیف برهمکنش‌های بین زنجیرها از جمله دلایل این کاهش به شمار می‌آیند. ساختار شیمیایی کوپلیمر حاصل با طیف‌سنج رزونانس مغناطیس هسته‌ای هیدروژن تأیید و ترکیب کوپلیمر نیز مشخص شد.

واژه‌های کلیدی: کامپوزیت، پلی‌پروپیلن، نانوذره، میکا، پلیمریزاسیون رادیکالی.

## Synthesis of Polypropylene/Mica Nanocomposites by Radical Polymerization to Preparation the Body of High-Speed Crafts

Hamed Mohammadi<sup>1</sup>, Gholamreza Foroughi Nematollahi<sup>2</sup>, Amin Najafi<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Ph.D. Student in Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology, h.m1@aol.com

<sup>2</sup>M.Sc. in Chemical Engineering, Center for Creativity Development and Marine Innovation, gh.foroghi@yahoo.com

<sup>3</sup>Ph.D. in Shipbuilding, National Marine Laboratory of the Persian Gulf, najafi.sharif@yahoo.com

(Submitted: 2017/Aug/19; Accepted: 2017/Oct/11)

### Abstract:

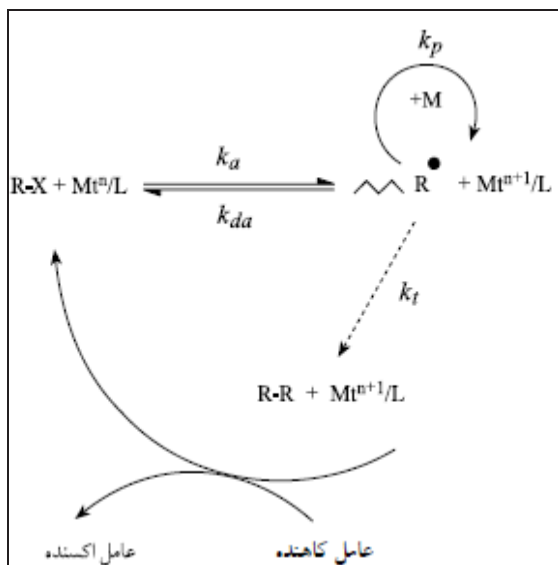
In this study, polypropylene and mica were used to prepare of composite body of high-speed crafts. Polypropylene/mica nanocomposite by radical polymerization of on-site atomic transfer using an activator produced by electron transfer in the vicinity of modified mica, with an equal molar ratio of two active doped tributyl methylamine ammonium bromide and vinyl benzyl trimethyl ammonium chloride synthesis. Live polymerization nature was characterized by the distribution of a molecular weight and the dispersion index in the range 1.13-1.15. The existence of interlayer structures and sheets in the polymer on the background with X-ray diffraction patterns (XRD) and transmitted electron microscopic images were observed. The results obtained from heat-weightedness showed a slight thermal stability for nanocomposite samples compared to pure copolymers. The results obtained from differential scanning calorimetry showed a decrease in glass transition temperature with increasing mica for nanocomposite samples. One of the reasons for this decrease is the reduction in molecular weight of nanocomposites and the weakening of interactions between the chains. The chemical structure of the copolymer was confirmed by the atomic hydrogen magnet resonance spectrometer and the copolymer composition was determined.

**Keywords:** Composite, Polypropylene, Nanoparticle, Mica, Radical polymerization.

نانوفناوری در دهه‌های اخیر به عنوان یکی از موضوعات مطرح در بسیاری از زمینه‌های پژوهشی سهم قابل توجهی در رشد بسیاری از علوم دارد. از این رو، پژوهشگران علوم پلیمر نیز به این حیطه از علم توجه بسیاری نشان داده‌اند. مطالعات و پژوهش‌های گسترده‌ای توسط پژوهشگران متعدد به منظور دست یافتن و ارزیابی روش‌های مؤثر برای بهبود خواص پلیمرها انجام شده است که در این بین افزودن مقادیر کمی از میکا به پلیمر زمینه روش مؤثری برای دستیابی به هدف مورد نظر به شمار می‌آید [۱، ۲]. با افزایش میکا به پلیمر زمینه و تغییر مقدار ترکیب درصد اجزا، بهبود قابل توجهی در بسیاری از خواص پلیمر زمینه مانند خواص مکانیکی، مقاومت گرمایی، مقاومت در برابر اشتعال، خواص مغناطیسی، خواص الکتریکی، عبورپذیری، افزایش مدول و بهبود خواصی نظیر پایداری ابعادی و سختی سطح مشاهده شده است [۳]. در بین نانوپرکننده‌هایی که تاکنون به کار برده شده است، میکا به علت ظرفیت زیاد تبادل کاتیون، واکنش‌پذیری سطح، خواص جذب، سطح منظر زیاد، سازگاری با محیط و فراوانی طبیعی بیشترین کاربرد را در تهیه نانوکامپوزیت‌ها یافته است [۴، ۵]. پلی‌پروپیلن یکی از پلیمرهای گرمانرم پرمصرف در تولید انواع قطعات کامپوزیتی است. با وجود مزایایی چون سهولت فرآیندپذیری و استحکام کششی نسبتاً مناسب این پلیمر مقاومت در برابر ضربه کمی دارد. یکی از راهکارهای بهبود و تقویت نقاط ضعف آن استفاده از پشم شیشه یا نانوذرات معدنی نظیر میکا، رس و تالک می‌باشد. برای این منظور از میکا که دارای صفحات سیلیکاتی با استحکام بسیار بالا و اندازه‌ی بزرگ‌تری است، استفاده خواهد شد. البته، در نظر داریم که استفاده از نانوصفات میکا به علت برهم‌کنش قوی بین لایه‌ها و مقاومت در برابر ورقه‌ای شدن ساختار لایه‌ای آن مشکل می‌باشد. از این رو، می‌بایست از اصلاح‌کننده مناسب استفاده نمود. یکی از سؤالات مطرح در زمینه‌ی نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن و نانوذرات رس و یا میکا تأثیر برهم‌کنش بین اصلاح‌کننده با زمینه‌ی پلیمری بر نفوذ زنجیره‌های پلیمری به درون گالری رس یا میکا می‌باشد. انواع متفاوتی از برهم‌کنش‌ها شامل برهم‌کنش پلیمر-خاک، اصلاح‌کننده-پلیمر، سازگارکننده-اصلاح‌کننده و خاک-

سازگارکننده مطرح می‌باشد. به درستی این سؤال مطرح است که چگونه و کدام یک از برهم‌کنش‌ها نقش مهم‌تری در افزایش نفوذ پلیمر به داخل گالری و فرو ریختن ساختار لایه‌ای را ایفا می‌کنند. در صورت پخش مناسب نانوذره در زمینه‌ی پلیمری با توجه به ماهیت معدنی و استحکام صفحات نانوذره، استفاده از نانوذره به جای پشم شیشه منجر به تولید محصولی با استحکام بالاتر می‌شود. این ذرات که دارای مدول بسیار بالایی هستند در صورت سازگاری و پراکنش مناسب می‌توانند در درصد‌های پایین (حداکثر تا ۳ درصد) خواص پلی‌پروپیلن را به مقدار قابل توجهی افزایش دهند. با توجه به ماهیت نسبتاً غیرقطبی زمینه‌ی پلیمری و ماهیت قطبی نانوذرات معدنی، پراکنش نانوذره به صورت ورقه ورقه شده در زمینه پلی‌پروپیلن یکی از چالش‌های جدی در صنایع پلیمری به شمار می‌آید. انتخاب نوع اصلاح‌کننده و سازگارکننده‌ی مناسب و شرایط فرآیندی اختلاط‌آمیزه از مهم‌ترین مباحث علمی و عملیاتی فرآیندآمیزه‌سازی نانوکامپوزیت‌های حاصل است. سیلیکات‌های لایه‌ای که اغلب در نانوکامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند دارای شبکه کریستالی شامل لایه‌های دو بُعدی است [۶]. میکاها دارای ساختار ورقه‌ای هستند که واحدهای اصلی آن‌ها شامل دو ورقه تتراهدراال می‌باشد که این ورقه‌ها با رئوس تتراهدراال خود در کنار هم قرار گرفته و توسط کاتیون‌ها به صورت عرضی به هم متصل می‌شوند. بنابراین، لایه‌ها که به صورت اتصال عرضی به شدت به یکدیگر متصل شده‌اند، دارای پایه سیلیکا در هر دو طرف خود می‌باشند و بار منفی دارند. این بار منفی توسط کاتیون‌های بزرگی موازنه می‌شود. ماهیت آبدوست میکا و ماهیت آب‌گریز پلیمرها، مانع پراکندگی مناسب میکا در پلیمر زمینه می‌شود. از این رو، اصلاح شیمیایی سطح نانوصفات میکا با مواد فعال سطحی به منظور سازگاری میکا با پلیمر زمینه ضروری به نظر می‌رسد [۶، ۷].

این مواد فعال سطحی، ساختار شیمیایی نانوکامپوزیت‌ها، درجه برهم‌کنش مونومرها با صفحات میکا، قابلیت کوپلیمر شدن با انواع مونومرها و در نهایت شکل‌شناسی و خواص نهایی نانوکامپوزیت‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهند [۸]. از دهه‌های گذشته تدابیر متعددی برای انجام پلیمر شدن رادیکالی در شرایط کنترل‌شده انجام



شکل (۱): ساز و کار AGET ATRP

با توجه به مراجع مرتبط، Datta و همکاران نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن میکا را با روش ATRP سنتز کرده و اثر افزایش نانولایه‌های میکا و نیز افزایش زمان تورم نانولایه‌ها با مونومر را بر وزن مولکولی زنجیرهای پلیمری نانوکامپوزیت حاصل بررسی کرده‌اند [۱۰]. Zaho و همکاران با روش ATRP نانوکامپوزیتی از کوپلیمر قطعه‌ای در مجاورت نانولایه‌های میکا اصلاح‌شده سنتز و ساختار نانوکامپوزیت حاصل را بررسی کردند [۱۱]. Samakande و همکاران نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن را با روش پلیمر شدن انتقال زنجیر افزایش جدایشی برگشت‌پذیر (RAFT) در سامانه ریزامولسیون سنتز و خواص گرمایی نانوکامپوزیت و ساختار آن را بررسی کردند [۱۲]. Bombalski و همکاران هیبرید آلی معدنی پلی‌پروپیلن، با استفاده از سیلیکای اصلاح‌شده با عواملی در نقش شروع‌کننده با روش اتصال در سامانه توده به روش ATRP نرمال و در سامانه ریزامولسیون با روش ATRP AGET سنتز و پارامترهایی مانند درصد تبدیل مونومر و سرعت پلیمر شدن را در هر دو سامانه توده و ریزامولسیون با هم مقایسه کردند [۱۳]. Min و همکاران هموپلیمر استیرین در سامانه توده و هموپلیمر پلی‌پروپیلن در سامانه ریزامولسیون را به روش ATRP AGET در مجاورت هوا سنتز کردند [۱۴]. با توجه به مطالعات انجام‌شده، تاکنون سنتز نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن میکا به روش ATRP AGET گزارش نشده است. در کار حاضر،

شده است. پلیمر شدن رادیکالی کنترل‌شده زنده، روش سنتزی کارآمدی برای تهیه‌ی پلیمرهای با ساختار مولکولی مشخص، وزن مولکولی از پیش معین و با شاخص پراکندگی باریک است. این روش، به علت کنترل عاملیت گروه‌های انتهایی (عاملیت انتهایی زنجیر یا عاملیت در طول زنجیر) کاربرد گسترده‌ای برای سنتز پلیمرهای با معماری پیچیده مانند پلیمرهای قطعه‌ای و ستاره‌ای پیدا کرده است. از میان روش‌های رادیکالی زنده، پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) بیش از سایر روش‌های پلیمر شدن رادیکالی زنده مورد توجه قرار گرفته است. اما، کاربرد مقادیر زیاد کاتالیزور در این سامانه و سمیت بیشتر فلزات واسطه بکار رفته از جمله مشکلات اساسی این روش به شمار می‌آید [۹]. از این رو، به منظور ارایه‌ی راه‌حلی برای رفع مشکلات موجود در روش مزبور، سامانه‌های شروع متعددی از جمله شروع معکوس، فعال‌کننده‌های تولیدشده با انتقال الکترون (AGET)، تولید مجدد فعال‌کننده‌ها با انتقال الکترون (ARGET) و سامانه‌های کاتالیزوری دوفلزی و هیبریدی طراحی شده‌اند. در سال‌های اخیر، روش AGET بیش از سایر سامانه‌های شروع مورد توجه قرار گرفته است.

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

نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن میکا با روش AGET ATRP درجه در محلول سنتز شد. در این روش، نانولایه‌های میکا اصلاح‌شده با نسبت مولی برابر از دو ماده فعال سطحی دودسیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌برمید و وینیل‌بنزیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌کلرید به کار برده شد. دودسیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌برمید برای افزایش فاصله بین صفحات و تسهیل نفوذ مونومر به فضای بین لایه‌ها پیش از پلیمر شدن و وینیل‌بنزیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌کلرید با قابلیت پلیمر شدن با مونومر به عنوان محرک ثانویه برای نزدیک شدن به ساختار ورقه‌ای در تهیه نانوکامپوزیت مربوط به کار برده شده است.

## ۲- آزمایشات

### ۲-۱- مواد اولیه و نحوه ترکیب

مواد اولیه شامل پروپیلن ۹۸ درصد وزنی، از ستون پُر شده با آلومینا برای حذف بازدارنده‌های احتمالی عبور داده شدند. برمید مس ( $\text{CuBr}_2$ ) به عنوان فلز مرکزی کاتالیزور، اتیل آلفا برموایزو بوتیرات به عنوان آغازگر ( $\text{EBiB}$ ) و پنتامتیل‌دی‌اتیل‌تری‌آمین به عنوان لیگاند کاتالیزور ( $\text{PMDETA}$ ) پس از خالص‌سازی با روش تقطیر استفاده شدند. دواتیل‌هگزانات‌قلع به عنوان عامل کاهنده ( $\text{Sn}(\text{EH})_2$ ) و آنیسول به عنوان حلال محصول دودسیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌برمید ( $\text{Aldrich}$ )، دودسیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌برمید ( $\text{DDTMAB}$ ) محصول شرکت  $\text{Merck}$  و وینیل‌بنزیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌کلرید ( $\text{VBTMAC}$ ) محصول شرکت  $\text{Fluka}$  به عنوان عوامل اصلاح‌کننده نیز بدون عملیات خالص‌سازی خاصی استفاده شدند. محصول شرکت  $\text{Southern clay}$  با ظرفیت تبادل کاتیون ۹۲/۱۰۰ پس از اصلاح به عنوان نانوپُرکننده استفاده شد.

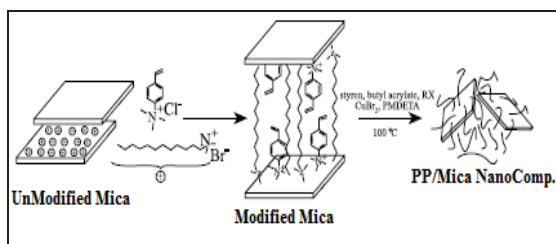
### ۲-۲- اصلاح میکا

میکا به منظور سازگاری با پلیمر زمینه با استفاده از روش تبادل یون اصلاح شد. به همین منظور حدود یک گرم میکا برای متورم شدن فضای بین لایه با آب مقطر به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. محلول‌های از ۰/۱۸۴ گرم دودسیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌برمید و ۰/۱۲۷ گرم وینیل‌بنزیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌کلرید حل شده در مقداری آب مقطر تهیه و به آرامی در مدت ۱۰ دقیقه به مخلوط

آب و میکا اضافه شد. این مخلوط به مدت ۲۴ ساعت دیگر هم زده شد. سپس، مخلوط مورد نظر صاف و چند مرتبه به منظور زدایش کامل یون‌های برمید و کلرید با آب مقطر شست و شو داده شد. در فواصل شست و شو چند قطره از محلول زیرصافی با نیترات نقره ۰/۱ مولار آزمایش شد. شست و شوی نمونه زمانی متوقف شد که دیگر هیچ رسوبی با اضافه کردن نیترات نقره به محلول زیر صافی مشاهده نشد. محتویات روی کاغذ صافی برای حذف کامل آب در آن ۵۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد. مقدار مواد فعال سطحی به کار برده شده برای اصلاح میکا از معادله یک محاسبه شده است [۱۵].

$$0.92A * 1.3 = 1000 * \frac{x}{Mw} \quad (1)$$

در این معادله، ۰/۹۲ ظرفیت تبادل کاتیون میکا، A مقدار نانوذره بر حسب گرم، X مقدار عامل فعال سطحی، Mw وزن مولکولی عامل فعال سطحی و ۱/۳ مقادیر اضافی مواد فعال سطحی به کار برده شده است. ساختار شیمیایی مواد فعال سطحی و میکا اصلاح‌شده در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل (۲): اصلاح سطح میکا با مواد فعال سطحی و تهیه نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن/میکا.

### ۲-۳- سنتز نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن/میکا

ابتدا مقادیر دلخواه میکا ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی نسبت به مونومرها که با استیرن در مدت زمان مناسب متورم شده بود، به راکتور دو جداره شیش‌های افزوده شد. سپس، مخلوط کاتالیزور از پیش تهیه‌شده به مخلوط راکتور اضافه شد. محیط واکنش سه مرتبه عاری از اکسیژن و با گاز خنثی نیتروژن پُر شد. پس از این که رنگ محلول به سبز روشن تغییر کرد، برای شروع واکنش ۰/۵۹۳۷ میلی‌لیتر آغازگر آلفا برموایزو بوتیرات به راکتور اضافه و با رساندن دمای محیط واکنش به ۱۰۰ درجه سانتیگراد پلیمر شدن شروع شد.

## ۲-۴- جدایش نانولایه‌های میکا از زنجیره‌های اتصال یافته و غیراتصال یافته به صفحات میکا

به منظور جدایی زنجیره‌های پلیمری چسبیده به صفحات میکا از زنجیره‌های آزاد، مقداری از پلیمر در حلال تتراهیدروفوران حل شد. سپس، محلول پلیمر از کاغذ صافی با اندازه منافذ در حدود  $0.2$  میکرومتر عبور داده شد. محلول عبوری از کاغذ صافی از ستون آلومینای خنثی برای حذف کاتالیزور فلز واسطه مس و زدایش کامل لایه‌های میکا باقی مانده احتمالی عبور داده شد و با تبخیر کامل حلال زنجیره‌های آزاد حاصل شد. در مرحله دوم حدود  $1$  گرم از میکا بر جای مانده روی کاغذ صافی به همراه  $20$  میلی‌لیتر تتراهیدروفوران و  $0.3$  گرم نمک لیتیم برمید به مدت  $24$  ساعت به منظور جدایی کامل زنجیره‌های اتصال یافته به صفحات میکا تحت هم زدن شدید قرار گرفت [۱۶]. محلول به دست آمده همانند مرحله پیش از ستون آلومینای خنثی عبور داده شد و در نهایت با تبخیر کامل حلال زنجیره‌های چسبیده حاصل شد.

## ۳- شناسایی

طیف FTIR با استفاده از دستگاه طیف نورسنج Bomem در محدوده طول موج  $4000$  تا  $400$   $cm^{-1}$  به دست آمد. به طور متوسط برای هر نمونه حداقل  $8$  مرتبه پویش انجام شد. نمونه‌ها برای آزمایش مزبور با استفاده از پخش شدن پودر نانوکامپوزیت یا پلیمر در قرص KBr و سپس قرار گرفتن زیر فشار  $0.1$  tor حاصل شدند. الگوهای پراش پرتو ایکس میکا، پلی‌پروپیلن و نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از دستگاه XRD شرکت PHILIPS کشور ژاپن در محدوده زاویه  $2-12$  درجه و با استفاده از پرتو ایکس با طول موج  $0.15406$  نانومتر در دمای محیط به دست آمدند. ولتاژ و جریان دستگاه به ترتیب برابر با  $40$  کیلو ولت و  $30$  میلی‌آمپر تنظیم شد. نوع پراش سنج PW 1840 و زمان به ازای هر مرحله  $0.2$  ثانیه بود. مقاومت دمایی و دمای تخریب نمونه‌های نانوکامپوزیتی و پلیمری با استفاده از دستگاه تجزیه مقاومت گرمایی PLA (Polymer Laboratories, UK TGA 1000) بررسی شد. محدوده دمای کاربردی از دمای محیط تا  $600$  درجه سانتیگراد بود. سرعت گرمادهی برابر با  $10$  درجه بر دقیقه و اندازه‌گیری‌ها زیر

جو نیتروژن انجام شد. مقدار  $10$  میلی‌گرم از نمونه استفاده شد. مقدار تبدیل مونومر با انعکاس کل تضعیف شده تبدیل فوریه زیر قرمز معین شد. متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی کوپلیمرها و توزیع آن با روش رنگ‌نگاری (ژل تراوایی) (GPC, Waters 2000) با آشکارساز بر اساس شاخص شکست اندازه‌گیری شد. ستون‌های مورد استفاده به طور متوالی به هم وصل شدند. ماده مرجع پلی‌پروپیلن استاندارد بود و از حلال تتراهیدروفوران با سرعت جریان  $1$  میلی‌لیتر بر دقیقه استفاده شد.

توزیع نانوصفحات میکا در زمینه پلیمری با استفاده از میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM, Philips EM 120) که با ولتاژ شتاب داده شده  $80$  کیلوولت کار می‌کرد، مشاهده شد. نمونه نانوکامپوزیت با ضخامت  $100$  نانومتر، به وسیله دستگاه Ultramicrotome مدل OMU3 تهیه شد. برای بررسی اثر نانوصفحات میکا بر دمای انتقال شیشه‌ای نانوکامپوزیت‌های حاصل از گرماسنج پویشی تفاضلی NETZSCH DSC 200 F3 (Netzsch Co., Selb/Bavaria, Germany) با سرعت گرمادهی برابر با  $10$  درجه سانتیگراد بر دقیقه زیر جو نیتروژن استفاده شد. محدوده دمای کاربردی از دمای محیط تا  $150$  درجه سانتیگراد متغیر بود.  $5$  میلی‌گرم از نمونه در ظروف آلومینیمی ویژه قرار داده شد. کالیبره کردن دستگاه با استانداردهای ایندیم و روی انجام شد. ترکیب کوپلیمر و تبدیل جزیی هر یک از مونومرها با روش طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (HNMR) برای نمونه‌ی پلیمری و نمونه‌های استخراج شده از نانوکامپوزیت‌ها به دست آمد. ابتدا نمونه‌ها در حلال کلروفرم دوتریم‌دار حل شدند. سپس، طیف آنها با دستگاه طیف نورسنج HNMR Bruker با بسامد  $300$  MHz جمع‌آوری شد. تعداد پویش به ازای هر نمونه حداقل  $10$  مرتبه بود که با تأخیر زمانی  $1$  ثانیه انجام شد.

## ۴- نتایج

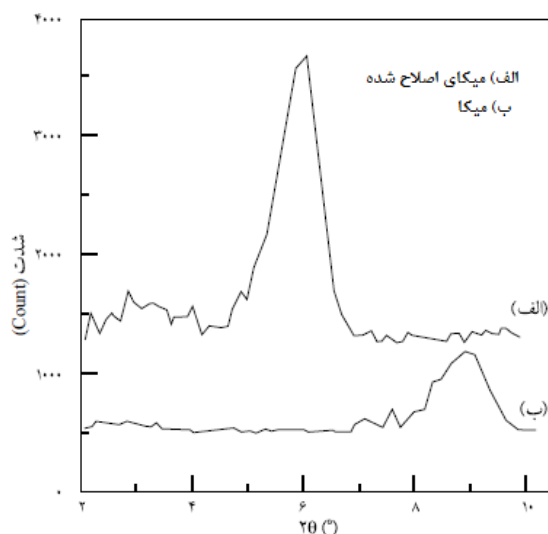
طیف‌سنجی FTIR به عنوان روشی کارآمد برای شناسایی پیوندها و گروه عاملی به کار برده شد. طیف FTIR میکا اصلاح‌نشده و میکا اصلاح‌شده در شکل ۳ آورده شده است.

۱۱۱۷	۱۱۱۷	O-Si کششی
۱۶۵۶	۱۶۵۶	H-O-H کششی
۲۸۵۶	...	CH <sub>2</sub> کششی متقارن
۲۹۳۷	...	CH <sub>2</sub> کششی نامتقارن
۱۴۹۶	...	C=C آروماتیکی

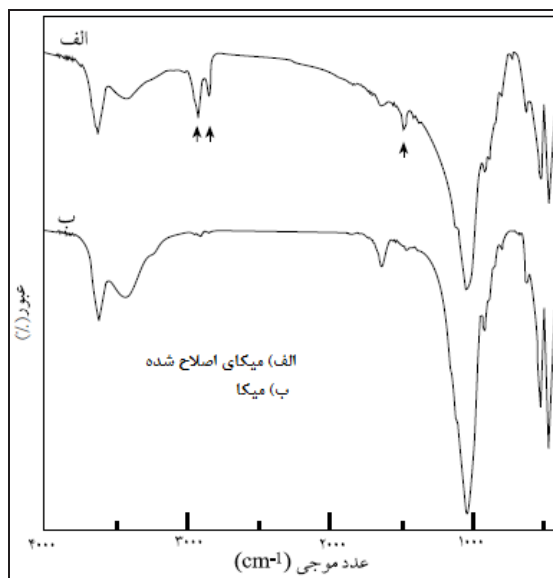
با استفاده از ناحیه طیفی XRD، می‌توان اطلاعاتی در خصوص ساختار، نوع ماده و نیز مقادیر عناصر به دست آورد. اندازه‌ی فاصله بین صفحات با استفاده از معادله براگ محاسبه شد [۱۷].

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

$\lambda$  طول موج پرتو تابیده شده،  $\theta$  زاویه پراش،  $d$  فاصله بین صفحات میکا است. هر لایه میکا از یک صفحه هشت‌وجهی آلومینیم‌اکسید واقع شده بین دو صفحه چهاروجهی سیلیکا تشکیل شده است. در مراجع برای فضای بین لایه‌های میکا بسته به نوع کاتیون واقع شده بین لایه‌ها مقادیری در حدود ۱ تا ۱/۲۵ نانومتر گزارش شده است [۱۸]. مطابق الگوهای XRD شکل ۴، پیک مشاهده شده در  $2\theta$  برابر ۸/۹ درجه طبق معادله براگ معادل با فاصله بین لایه‌ای در حدود ۰/۹۹ نانومتر است [۱۹]. در نتیجه، معاوضه کاتیون‌های سدیم با عوامل اصلاح‌کننده، جابجایی واضحی به سمت  $2\theta$  کوچک‌تر ۵٫۸ درجه (معادل با ۱/۵۸ نانومتر) برای پیک مزبور در نمونه اصلاح شده مشاهده شد. تغییرات مشاهده شده در الگوهای XRD گواه دیگری بر اصلاح موفقیت‌آمیز میکا است.



شکل (۴): الگوهای XRD نمونه‌های میکا.



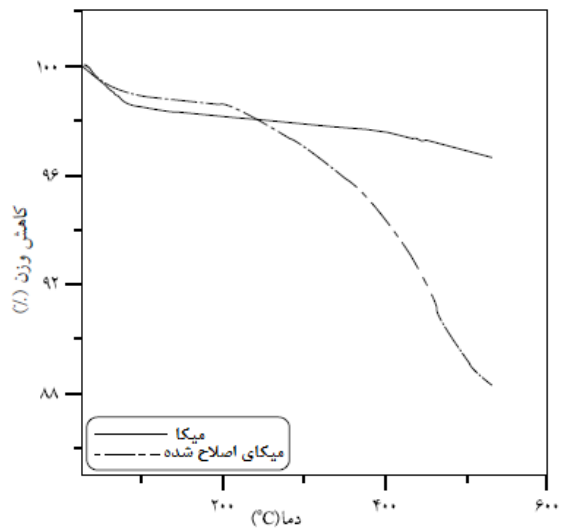
شکل (۳): طیف FTIR نمونه‌های میکا.

پیک جذبی مشاهده شده در  $3644$ ،  $3498$  و  $1656$  به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه عاملی هیدروکسیل، آب موجود در بین لایه‌های میکا و پیوند H O H است. پیک‌های مشاهده شده در محدوده‌ی  $400$  تا  $600$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند Al O است و ارتعاش مربوط به پیوند Si O Si در  $1/58$  مشاهده شد. در طیف‌های مربوط به میکای اصلاح شده افزون بر پیک‌های مشاهده شده در میکا، پیک‌های جدید در اعداد موجی در  $2856$ ،  $2937$  و  $1496$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های عاملی CH<sub>2</sub> موجود در ساختار شیمیایی دودسیل‌تری‌متیل‌آمونوم‌برمید و حلقه فنیلی اصلاح‌کننده وینیل‌بنزیل‌تری‌متیل‌آمونوم‌کلرید است. ظهور پیک‌های جدید در طیف FTIR معیاری کیفی مبنی بر اصلاح موفقیت‌آمیز نانوصفحات میکا با روش تبادل یون است. در جدول ۱ پیوندها و گروه‌های مشاهده شده در طیف آورده شده است.

جدول (۱): پیوندهای شیمیایی و گروه‌های عاملی میکا.

عدد موجی (CM <sup>-1</sup> )		گروه عاملی
میکا	میکا اصلاح شده	
۳۶۴۴	۳۶۴۴	OH
۳۴۹۸	۳۴۹۸	H <sub>2</sub> O
۴۰۰	۴۰۰	O-Al کششی
۵۵۰	۵۵۰	Al-O-Si

به منظور تأیید نتایج حاصل از آزمون‌های FTIR و XRD و همچنین، تعیین بازده اصلاح، آزمون TGA انجام شد. با توجه به نتایج حاصل از آزمون TGA (شکل ۵) برای نمونه میکا اصلاح‌نشده در حدود ۳ درصد وزنی کاهش وزن مشاهده شد که این کاهش وزن به آب یا رطوبت جذب‌شده به وسیله میکا نسبت داده می‌شود. اما، کاهش وزن مشاهده‌شده در نمونه میکا اصلاح‌شده به تخریب عوامل اصلاح‌کننده با ماهیت آلی مربوط می‌شود. بازده اصلاح میکا از معادله‌های ۳ (الف و ب) محاسبه شد:



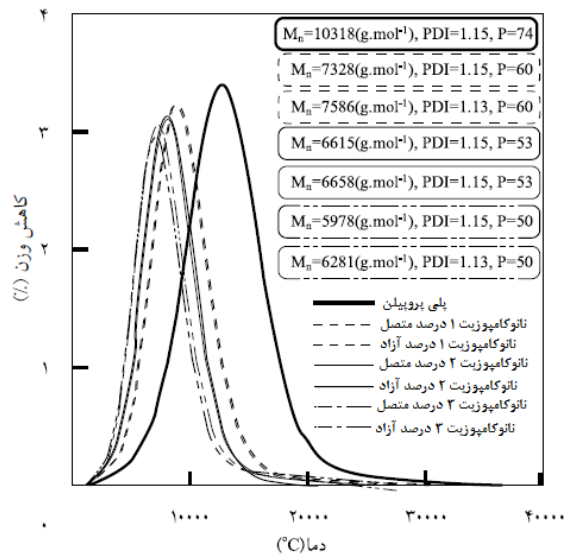
شکل (۵): نمودار TGA نمونه‌های میکا.

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

$$E \% = \frac{W}{A1 + A2} \quad E \% = \frac{W}{A1 + A2} \quad (3\text{-ب})$$

در معادله ۳-الف، مقدار ۹۲ به ۱۰۰ ظرفیت تبادل کاتیون میکا،  $M_w$  وزن مولکولی عامل اصلاح‌کننده و  $X$  کسر مولی عامل اصلاح‌کننده بکار برده‌شده برای اصلاح میکا را نشان می‌دهد. از معادله ۳-الف، مقدار کاهش وزن مورد انتظار در حالت صد در صد معاوضه نیمی از کاتیون‌های سدیم به ترتیب با دودسیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌پرمید (A1) و وینیل‌بنزیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌کلرید (A2) محاسبه و سپس، با داشتن کاهش وزن تجربی ( $W$ ) کاهش وزن مشاهده‌شده از روی منحنی، از معادله ۳-ب بازده اصلاح محاسبه شد. مقدار تقریبی خاکستر باقیمانده میکا اصلاح‌شده ۴/۸۶ درصد است که این مقدار معادل با بازده اصلاحی در حدود ۴۵/۵ درصد است. نتایج به دست آمده

از آزمون TGA گواه تعویض تقریباً نیمی از کاتیون‌های سدیم با عوامل سطح فعال است. زنجیرهای چسبیده و آزاد به منظور تعیین متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی و شاخص پراکندگی در آزمون GPC قرار گرفتند. همان طور که از نتایج به دست آمده (شکل ۶) استنباط می‌شود، با افزودن میکا وزن مولکولی نمونه‌های نانوکامپوزیتی نسبت به کوپلیمر خالص کاهش یافته است.



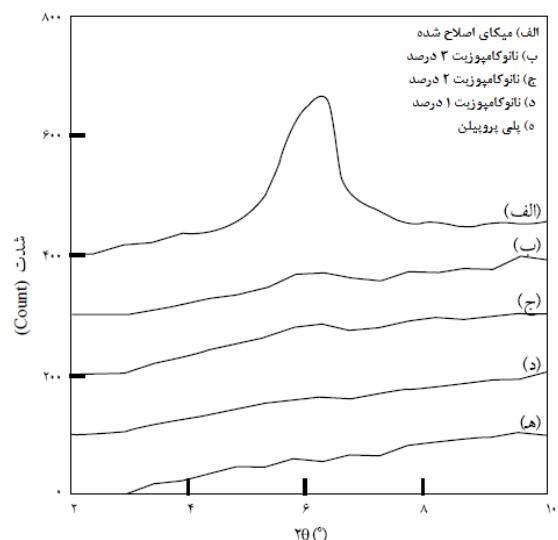
شکل (۶): نمودار توزیع وزن مولکولی کوپلیمر خالص و زنجیرهای آزاد و چسبیده نانوکامپوزیت‌ها.

همچنین، مقادیر شاخص پراکندگی در محدوده ۱/۱۳ تا ۱/۱۵ برای تمام زنجیرهای مربوط به کوپلیمر خالص و نمونه‌های نانوکامپوزیتی (اعم از زنجیرهای چسبیده و آزاد) به دست آمد. مواردی نظیر اختتام زنجیرهای در حال رشد یا انتقال زنجیر می‌تواند دلیلی بر کاهش وزن مولکولی نمونه‌های نانوکامپوزیتی باشد [۲۰]. افزون بر آن، مقادیر شاخص پراکندگی به دست‌آمده برای زنجیرهای چسبیده از زنجیرهای آزاد بیشتر است. به علت محدودیت نفوذ گونه‌های غیرفعال بلند به فضای بین لایه‌ها صرفاً امکان نفوذ گونه‌های آلکیل‌هالید کوچک به فضای بین لایه‌ها میسر است. اتصال این گونه‌ها به سطح میکا به منظور رشد مونومر از سطح میکا نیازمند نفوذ مونومر به فضای بین صفحات است، رقابت بین زنجیرهای آزاد و چسبیده در جذب مونومر و محدودیت نفوذ مونومر به فضای بین لایه‌ها و فعالیت کم زنجیرهای پلیمری

چسبیده دلیل دیگری بر کاهش فرایند فعال‌سازی و متعاقب آن کاهش وزن مولکولی زنجیره‌های چسبیده و افزایش شاخص پراکندگی این زنجیرها نسبت به زنجیره‌های آزاد است [۱۶].

الگوهای XRD به دست‌آمده از نمونه‌های نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن در حضور مقادیر متفاوتی از میکا در شکل ۷ آمده است. در عنوان هر نمونه PP معرف پروپیلن، BA معرف بوتیل‌آکریلات، N معرف نمونه‌های نانوکامپوزیتی و مقادیر آمده در هر عنوان معرف درصد وزنی میکا به کار برده شده در سنتز نانوکامپوزیت‌ها است. با توجه به نتایج حاصل، پیک مشاهده شده در میکا اصلاح‌شده در نواحی تقریبی  $2\theta$  برابر ۶ درجه به مقدار قابل توجهی در الگوهای XRD نمونه‌های نانوکامپوزیت کاهش یافته (شکل ۷) و با کاهش مقدار میکا تقریباً محو شده است. عدم مشاهده پیک مشخصه در نمونه‌های نانوکامپوزیتی می‌تواند نشانی از وجود ساختار ورقه‌ای در نانوکامپوزیت مورد نظر باشد.

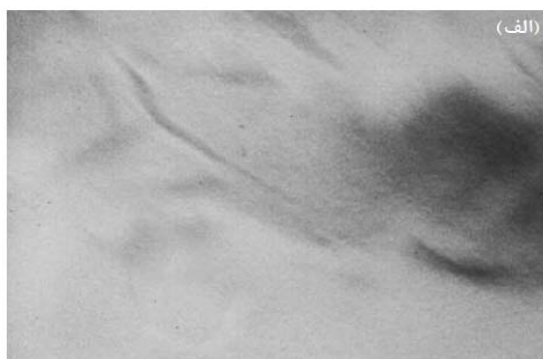
اگرچه XRD ابزار کیفی و توانمندی در مطالعه ساختار مواد به شمار می‌آید، اما به عنوان روشی کیفی به تنهایی برای قضاوت درباره‌ی شکل‌شناسی به دست‌آمده کافی نیست. از این رو، از TEM به عنوان ابزاری عینی برای مشاهده‌ی شکل‌شناسی نانوصفحات موجود در پلیمر زمینه استفاده شد.



شکل (۷): الگوهای XRD نمونه‌های نانوکامپوزیت و کوپلیمر خالص.

با توجه به آنچه که در منابع و در کارهای مشابه گزارش شده است، نمونه‌های نانوکامپوزیت حاوی مقادیر کم میکا به علت احتمال یافتن ساختارهای ورقه‌ای در نتیجه برهمکنش بیشتر و مؤثرتر بین دو فاز آلی و معدنی، کاهش آثار منفی پُرکننده‌ها به عنوان یک ناخالصی بر رشد زنجیره‌های رادیکالی (تبدیل پلیمر) سرعت واکنش و عدم مشاهده تفاوت محسوس بین نمونه نانوکامپوزیتی مزبور با پلی‌پروپیلن خالص تصاویر TEM نمونه یک درصد تهیه شد. تصاویر TEM (شکل ۸) بر وجود هر دو ساختار ورقه‌ای و بین‌لایه‌ای دلالت می‌کنند. عوامل متعددی در رسیدن به نوع ساختار به دست‌آمده دخیل هستند که کنترل کردن هر یک از آنها در رسیدن به نوع شکل‌شناسی به دست‌آمده بی‌اثر نخواهد بود. از آن جمله می‌توان به پارامترهایی هم چون برهم‌کنش مؤثر بین پلیمر و نانو صفحات میکا و وزن مولکولی پلیمر اشاره کرد.

وجود رقابت بین مونومر و حلال و پلیمرهایی با وزن مولکولی کم عوامل اثرگذاری بر شکل‌شناسی به دست آمده هستند.



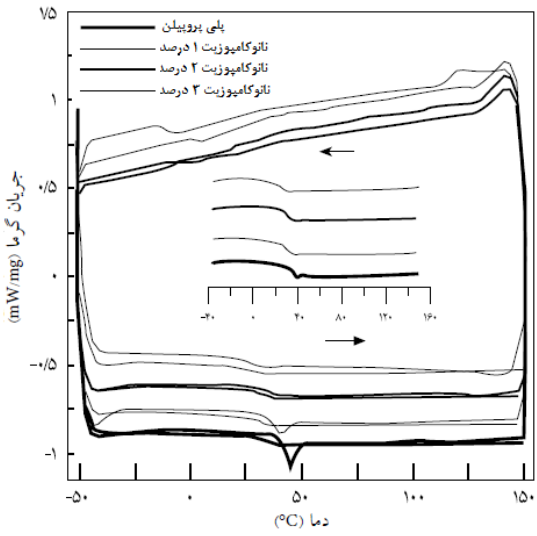
شکل (۸): تصاویر TEM نمونه یک درصد در بزرگنمایی‌های (الف) ۱۰۰ نانومتر و (ب) ۲۰۰ نانومتر.



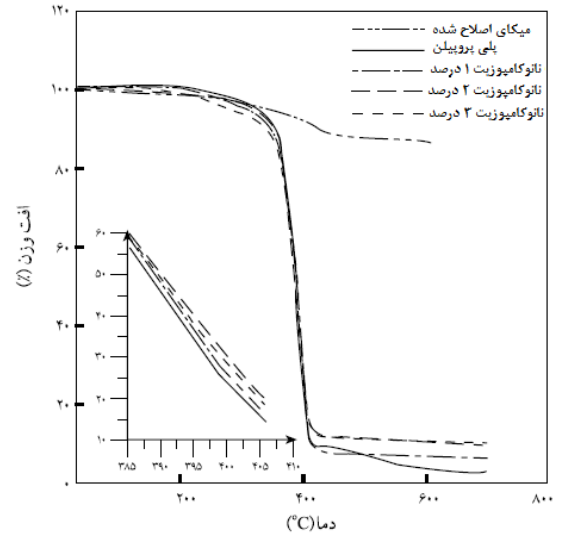
فشار اعمال شده از سوی زنجیره‌های در حال رشد در فضای بین صفحات از طرفی به علت وزن مولکولی کم زنجیره‌ها و از طرفی دیگر به علت چگالی کم زنجیره‌های پلیمری موجود در فضای بین صفحات برای دور کردن صفحات و افزایش فاصله صفحات از هم کافی نبوده است [۲۱، ۲۲]. از این رو، سهم شکل‌شناسی بین‌لایه‌ای در نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن افزایش یافته است. اثر افزایش میکا بر پایداری گرمایی نمونه‌های نانوکامپوزیتی با آزمون TGA بررسی شد. با توجه به نتایج به دست آمده از شکل ۹، با افزودن میکا افزایش پایداری گرمایی جزئی برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی در مقایسه با نمونه پلی‌پروپیلن مشاهده شد. علت نتایج مشاهده شده را می‌توان به وزن مولکولی کم کوپلیمر نسبت داد. وجود الیگومرها در نمونه‌های نانوکامپوزیتی و عدم وجود برهمکنش‌های بین مولکولی قابل توجه در این حالت سبب تخریب نمونه‌های نانوکامپوزیتی در دماهای کمتر می‌شود. نتایج به دست آمده از GPC نیز مؤید کاهش وزن مولکولی کوپلیمرهای مربوط به نمونه‌های نانوکامپوزیتی نسبت به کوپلیمر خالص است.

مربوط نسبت داد. مقدار خاکستر باقیمانده برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی علاوه بر میکا شامل فلز واسطه مس است که نقش کاتالیزور را در سامانه پلیمر شدن بکار برده شده بر عهده دارد، ولی برای نمونه خالص مقدار خاکستر باقیمانده صرفاً به فلز واسطه مس برمی‌گردد.

آزمون DSC به منظور بررسی اثر افزایش میکا بر خواص گرمایی نمونه و تعیین دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) نمونه‌های نانوکامپوزیتی و کوپلیمر خالص انجام شد. نتایج این آزمون نشان می‌دهد (شکل ۱۰)، دمای انتقال شیشه‌ای از ۳۷ درجه سانتیگراد برای کوپلیمر خالص به ۲۷،۳ درجه سانتیگراد برای نمونه نانوکامپوزیتی حاوی ۳ درصد میکا کاهش یافته است.



شکل (۱۰): منحنی‌های DSC پروپیلن و نانوکامپوزیت‌های آن.

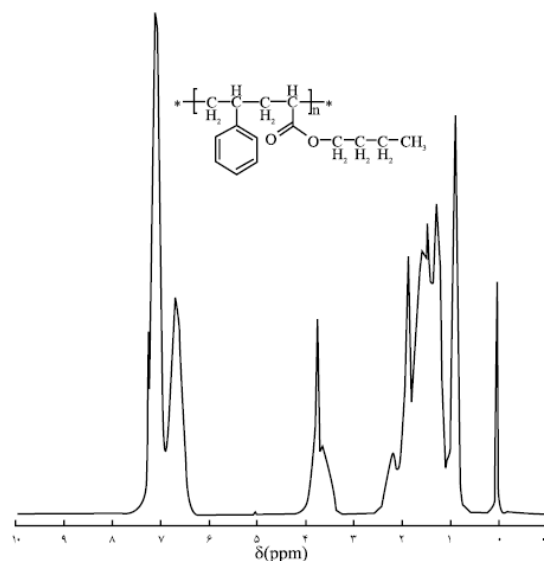


شکل (۹): نمودار TGA پلی‌پروپیلن و نانوکامپوزیت‌های آن.

قابلیت انعطاف یا خمش زنجیره‌ها، وزن مولکولی، برهمکنش‌های مولکولی و نحوه استقرار صفحات میکا از جمله عوامل اثرگذار بر دمای انتقال شیشه‌ای هستند [۲۳]. کاهش برهمکنش بین زنجیره‌ها و تضعیف نیروهای بین مولکولی به علت جهت‌گیری صفحات میکا در نمونه‌های نانوکامپوزیتی و کاهش وزن مولکولی این نمونه‌ها نسبت به کوپلیمر خالص دلایلی بر کاهش دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌های نانوکامپوزیتی هستند. ترکیب و ساختار پلی‌پروپیلن به کمک طیف‌سنجی HNMR مشخص شد (شکل ۱۲) نسبت مولی هر یک از مونومرها با محاسبه مساحت سطح زیر قله هیدروژن‌های مربوط به

اطلاعات دیگری که از منحنی TGA قابل استنباط است، مقدار خاکستر باقی مانده است که با افزایش مقدار میکا در نمونه‌ها، مقدار آن افزایش یافته است. مقدار خاکستر باقیمانده تا حدودی بیشتر از مقداری است که بتوان فقط به میکا به کار رفته در سنتز نانوکامپوزیت

حلقه فنیل در استیرین و هیدروژن‌های گروه متیلن مجاور گروه استری بوتیل آکریلات محاسبه شد.



شکل (۱۲): طیف HNMR پلی پروپیلن.

رزونانس پروتون‌های حلقه فنیل در محدوده ppm ۶/۶-۷/۴ و هیدروژن‌های گروه متیلن مجاور گروه استری بوتیل آکریلات در محدوده ppm ۴/۲-۶/۳ مشاهده شد. مشاهده پیک‌های مربوط به رزونانس پروتون‌های حلقه فنیل و گروه متیلن گواه تشکیل کوپلیمر استیرین بوتیل آکریلات است. کسر مولی استیرین موجود در ترکیب کوپلیمر از معادله ۴ محاسبه شد [۲۴]:

$$\text{درصد استیرین} = \frac{Aph/5}{\left(\frac{Aph}{5}\right) + \left(\frac{Am}{2}\right)} * 100 \quad (4)$$

در این معادله، Aph شدت نسبی رزونانس پروتون‌های حلقه فنیل، Am شدت نسبی رزونانس پروتون‌های متیلن است. با اعمال درجه تبدیل پلیمر شدن در معادله ۳ تبدیل جزئی استیرین و بوتیل آکریلات در کوپلیمر به دست می‌آید. نتایج طیف‌سنجی HNMR نشان می‌دهد که کوپلیمر حاصل با ۷۴ درصد تبدیل از ۵۰ درصد مولی استیرین و ۲۳ درصد مولی بوتیل آکریلات تشکیل شده است.

#### ۵- نتیجه‌گیری و جمع‌بندی

با توجه به مطالب و تحلیل‌های ارائه‌شده، می‌توان گفت استفاده از نانوکامپوزیت پلی پروپیلن و میکا در ساخت بدنه‌ی شناورهای تندرو ضمن کاهش قیمت به دلیل ارزان

بودن پلی پروپیلن نسبت به سایر پلیمرهای مهندسی، ضربه‌پذیری و استحکام مناسب بدنه‌ی شناور نیز قابل دستیابی است. میکای اصلاح‌شده با نسبت مولی برابر از ماده سطح فعال واکنش‌ناپذیر و ماده سطح فعال دارای پیوند دوگانه برای سنتز نانوکامپوزیت پلی پروپیلن میکا به کار برده شد. نتایج به دست آمده از GPC گواه کاهش وزن مولکولی نمونه‌های نانوکامپوزیتی در مقایسه با کوپلیمر خالص و مقادیر شاخص پراکندگی بیشتر زنجیرهای چسبیده نسبت به زنجیرهای آزاد است. وجود ساختارهای نسبتاً ورقه‌ای از میکا در ماتریس به کمک الگوهای به دست‌آمده از XRD و تصاویر TEM تأیید شد. با افزایش مقدار میکا، پایداری گرمایی نمونه‌های نانوکامپوزیتی افزایش جزئی را نسبت به کوپلیمر خالص نشان داد. افزون بر آن، دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌های نانوکامپوزیتی با افزایش مقدار میکا به علت کاهش وزن مولکولی کوپلیمر و تضعیف برهم‌کنش بین زنجیرها کاهش یافت. ترکیب شیمیایی پلی پروپیلن حاصل با ۷۴ درصد با نتایج به دست‌آمده از آزمون HNMR تأیید شد. پیشرفت‌های عمده پیرامون ساخت بدنه‌ی شناورهای تندرو ساخته‌شده با نانوکامپوزیت‌های پلیمر، میکا و خاک رُس قابل استحصال بوده و این ترکیب می‌تواند فصل جدیدی از بدنه‌های سبک، مستحکم و در عین حال اقتصادی را معرفی و توسعه دهد.

#### ۶- تشکر و قدردانی

نگارندگان بر خود لازم می‌دانند از جناب آقای مهندس سید ابولفضل هاشمی ریاست محترم مرکز رشد خلاقیت و نوآوری صنایع دریایی برای انجام این پژوهش تشکر نمایند.

#### ۷- مراجع

- [1] Datta, H., Singha, N. K., and Bhowmick, A. K., "Beneficial effect of nanoclay in atom transfer radical polymerization of ethyl made polymer nano-acrylate: A one pot preparation of tailor composite," *Macromolecules*, Vol. 41, pp. 50-57, 2008.
- [2] Choi, Y., Wang, K., Xu, M., and Chung, I., "Synthesis of exfoliated MMT nanocomposites via emulsion po-

by In situ atom transfer radical polymerization,” *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 108, 2398-2407, 2008.

[11] Zhao, H. and Shipp, D. A., “Preparation of poly styrene silicate nanocomposites,” *Chem. acrylate Block Copolymer” Mater*, Vol. 15, pp. 2693-2695, 2003.

[12] Samakande, A., Sanderson, R. D., and Hartmann, P. C., “Rheological butyl acrylate co mediated poly styrene properties of RAFT PCNs: emphasis on the Ef- BA co clay nanocomposites PS mechanical and melt fect of structural parameters on thermo flow behaviors,” *Polymer*, Vol. 50, pp. 42-49, 2009.

[13] Bombalski, L., Min, K., Dong, H., Tang, C., and Matyjaszewski, “Defined hybrid materials by ATRP in preparation of well miniemulsion,” *Macromolecules*, Vol. 40, pp. 7429-7432, 2007.

[14] Min, K., Jakubowski, W., and Matyjaszewski, K., “AGETATRP in the presence of air in miniemulsion and in bulk,” *Macromol. Rapid Commun*, Vol. 27, pp. 594-598, 2006.

[15] Yeh, J. M., Liou, S. J., Lin, C. G., Chang, Y. P., Yu, Y. H., and Cheng, C. F., “Effective enhancement of anticorrosive properties of clay nanocomposite materials,” *J. Polystyrene by Polystyrene Appl. Polym. Sci.*; Vol. 92, pp. 1970-1976, 2004.

[16] Asl, V., Najafi, M., and Salami Mamaqani, H., Haddadi, Roghani, kalajahi M., “Preparation of tailor anchored and free chains via atom posite with mixed clay transfer radical polymerization,” *AICHe J.*, Vol. 57, pp. 1873-1881, 2011.

[17] Hwu, J. M., Ko, T. H., Yang, W. T., Lin, J. C., Jiang, G. J., Xie, W., and Montmoril- Pan, W. P., “Synthesis and properties of polystyrene lonite nanocomposites by suspension polymerization,” *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 91, pp. 101-109, 2004.

[18] Zhou, Q., Fan, X., Xia, C., Mays, J., and Advincula, R., “Living anionic surface initiated polymerization (SIP) of styrene

tailor composite,” *Macromolecules*, Vol. 41, pp. 50-57, 2008.

[2] Choi, Y., Wang, K., Xu, M., and Chung, I., “Synthesis of exfoliated MMT nanocomposites via emulsion polyacrylonitrile / Na lymerization,” *Chem. Mater.*, Vol. 14, pp. 2936-2939, 2002.

[3] Ray, S. and Okamoto, M., “Polymer and layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing,” *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 28, pp. 1539-1641, 2003.

[4] Zeng, C. and Lee, L., “Poly (methyl methacrylate) and polystyrene/ situ polymerization, mac- clay nano composites prepared by in romolecules,” Vol. 34, pp. 4098-4103, 2001.

[5] Bruzaud, S., Grohens, Y., Ilinca, S., and Carpentier, J. F., “Syndiotactic polystyrene organoclay nanocomposites: synthesis via in situ coordination insertion polymerization and preliminary characterization,” *Macromol. Mater. Eng.*, Vol. 290, pp. 1106-1114, 2005.

[6] Hong, Y., Fu, P., Zhang, J., Liu, L., Wang, J., Li, Z., and Zheng, Y., “Surface modified silica nanoparticles for reinforcement of PMMA,” *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 105, pp. 2176-2184, 2007.

[7] Liu, P., “Polymer modified clay minerals: a review,” *Appl. Clay Sci.*, Vol. 38, pp. 64-76, 2007.

[8] Greesh, N., Hartmann, C., Cloete, V., and sanderson, D., “Impact of the clay organic modifier on the morphology of polymer radical polym- clay nanocomposites prepared by in situ free erization in emulsion,” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, Vol. 46, pp. 3619-3628, 2008.

[9] Zhu, X., Zhou, N., He, X., Cheng, Z., and Lu, J., “Atom transfer radical bulk polymerization of methyl methacrylate under microwave irradiation,” *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 88, pp. 1787-1793, 2003.

[10] Datta, H., Singha, N. K., and Bhowmick, A. K., “Structure and propmade poly (ethyl acrylate) / clay nanocomposites erties of tailor prepared

from clay surfaces,” *Chem. Mater.*, Vol. 13, pp. 2465-2467, 2001.

[19] Zhu, J., Morgan, A. B., Lamelas, F. J., Wilkie, C. A., “Fire properties of polystyrene clay nanocomposites,” *Chem. Mater.*, Vol. 13, pp. 3774-3780, 2001.

[20] 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.

[21] Samakande, A., Hartmann, P. C., Cloete, V., and Sanderson, R. D., “Use of acrylic based surfmers for the preparation of exfoliated polystyrene clay nanocomposites,” *Polymer*, Vol. 48, pp. 1490-1499, 2007.

[22] Gardebien, F., Bre’ das, J. L., and Lazzaroni, R., “Molecular dynamcaprolacics simulations of nanocomposites based on grafted on montmorillonite clay,” *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, pp. 12287-12296, 2005.

[23] Hsiao, S. H., Liou, G. S., and Chang, L. M., “Synthesis and properties of organosoluble polyimide / clay hybrids,” *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 80, pp. 2067-2072, 2001.

[24] Ziaee, F. and nekoomanesh, M., “Kinetic investigation and charbutyl acrylate solution copolymerization of styrene,” *Iran. Polym. J.*, Vol. 8, pp. 83-90, 1999.