

کنترل اندازه ذرات تک پراکنشی پلیمر در روش پلیمر شدن پراکنشی

Monodispersed Polymer Particle Size with Controlled Size via Dispersion Polymerization

بسپارش
فصلنامه پژوهشی-آموزشی
سال دوم، شماره ۱،
صفحه ۲۶-۲۰، ۱۳۹۱
ISSN: 2252-0449

مژگان میرزاطاهری^{۱*}، امیر فدایی^۱، مهرناز لطفعلی^۲

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

۲- تهران، دانشکده داروسازی دانشگاه شهید بهشتی، صندوق پستی ۶۱۵۳-۱۴۱۵۵

پلیمر شدن پراکنشی یکی از روش‌های جالب برای تولید ذرات پلیمری در محدوده کنترل شده مورد نظر، نظیر محدوده $10-1 \mu\text{m}$ با استفاده از فرایند تک مرحله‌ای است. زیرا، روش‌های پیشین با انجام پلیمر شدن دو مرحله‌ای به طور زمان بر انجام می‌شد. به دلیل اهمیت موضوع از لحاظ جذابیت تجاری و به ویژه ارزش علمی در کنترل اندازه و یکنواختی ذرات نهایی حاصل، در دو دهه گذشته پژوهش‌های مهمی درباره این روش پلیمر شدن ارائه شده است. از دیگر نکات جالب توجه این روش، سنتز ذرات عامل دار شده پلیمر با طراحی از پیش تعیین شده برای ساختارهای خطی یا قطعه‌های کورپلیمری است. در این مقاله، نتایج پلیمر شدن پراکنشی در محیط آلی برای ذرات پلی استیرن و ذرات متیل متاکریلات مورد توجه قرار گرفته است. با این روش پلیمر شدن می‌توان ذرات پلیمری با ابعاد میکرونی و شاخص پراکنش بسیار باریک سنتز کرد.

چکیده



مژگان میرزاطاهری



امیر فدایی

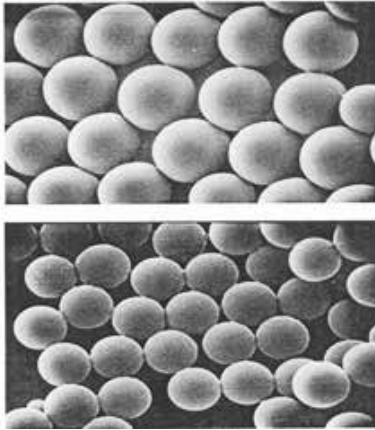


مهرناز لطفعلی

واژگان کلیدی

پلیمر شدن،
پراکنشی،
شاخص پراکنش،
اندازه ذرات کنترل شده،
ریز کویچه

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:



مقدمه

تا سال‌های ۱۹۷۵، پلیمرشدن پراکنشی توسط Barrett به طور کامل بررسی و توسط Almog، Reich و دیگران تا تهیه ذراتی به ابعاد ۱ تا $6 \mu\text{m}$ گسترش یافت. در این روش، مونومر با وجود عامل تعلیق، که از نوع کوپلیمرهای پیوندی است، در حلال واکنش حل می‌شود. به نحوی که در نهایت پلیمر محلول به شکل ذراتی با توزیع بسیار باریک به دست می‌آید. با توجه به گزارش‌های موجود [۱-۳]، پلیمرشدن پراکنشی شباهت بسیاری به پلیمرشدن در محلول دارد.

در این نوع از پلیمرشدن مونومر، آغازگر و مواد پایدارکننده هر سه در ابتدا در محیط حلال به حالت محلول‌اند. معمولاً حلال انتخاب شده برای پلیمر در حال سنتز حلال ضعیفی به شمار می‌رود، زیرا با تولید پلیمر سامانه از حالت همگن خارج می‌شود و پلیمر در حین واکنش رسوب می‌کند. از این رو، می‌توان از چند حلال برای مونومر و عامل تعلیق بهره برد. به محض هسته‌گذاری ذرات پلیمر، آغازگر و مونومر بین فازهای حلال و پلیمر توزیع می‌شوند که مقدار نسبی آنها در هر فاز به وسیله عوامل متفاوتی نظیر حلال یا دما تعیین می‌شود. بنابر این، واکنش در ابتدا همگن است و پلیمرشدن در یک محلول همگن شروع می‌شود. به عبارتی، درشت‌مولکول‌های تولید شده روی انحلال‌پذیری محیط اثر می‌گذارند و باعث جدایی فازی در محلول در مراحل بعدی پلیمرشدن می‌شوند. این روند می‌تواند باعث هسته‌گذاری و شکل‌پذیری ابتدایی ذرات شود. عموماً تهیه ذرات با اندازه میکرون و توزیع باریک به سختی انجام‌پذیر است. کنترل اندازه ذرات با عوامل ترمودینامیکی و سینتیکی نظیر انحلال‌پذیری مونومر-پلیمر، حلال، غلظت مواد و دما قابل انجام است. اگرچه نقش مونومر کمتر از نقش حلال نیست و گاهی نیز بسیار پیچیده است. طبق گزارش‌های پژوهشی، این اندازه برای ذرات تولید شده به روش پلیمرشدن امولسیون در محدوده $0.07-0.6 \mu\text{m}$ و در پلیمرشدن تعلیقی در محدوده $100-500 \mu\text{m}$ گزارش شده است. در حالی که در پلیمرشدن پراکنشی به مقدار بسیار باریکتر $1-10 \mu\text{m}$ نیز می‌توان رسید. در شکل ۱ ذرات پلی‌استیرن تهیه شده به روش پلیمرشدن پراکنشی ارائه شده است. در این شکل ذرات پلیمر با توزیع باریک و ابعاد ۱ تا $6 \mu\text{m}$ (به‌وسیله دستگاه اندازه‌گیری قطر ذرات) نمایان است [۱-۵].

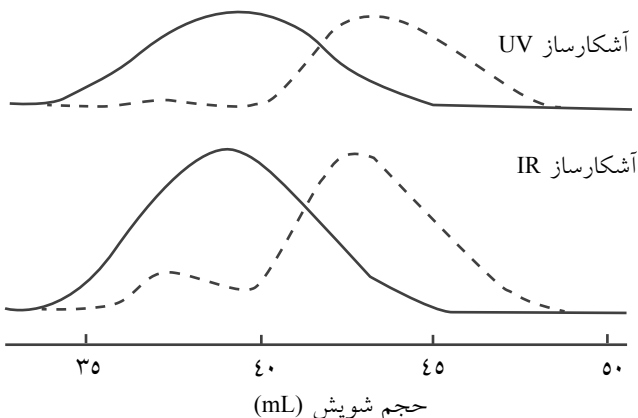
در این روش، ذرات پلیمری اولیه تشکیل شده با پلیمرشدن مونومرها طی واکنش تا حدی متورم می‌شوند. عمل پلیمرشدن در همین ذرات متورم شده پیش می‌رود که منجر به تشکیل ریزگوییچه‌ها می‌شود. اندازه و پراکندگی نهایی ریزگوییچه‌ها به طور کامل به اندازه ذرات مونومر و قابلیت پایدارکننده در نگه داشتن

شکل ۱- تصویر SEM ذرات پلی‌استیرن تهیه شده به روش پلیمرشدن پراکنشی با وجود پایدارکننده HPC [۱].

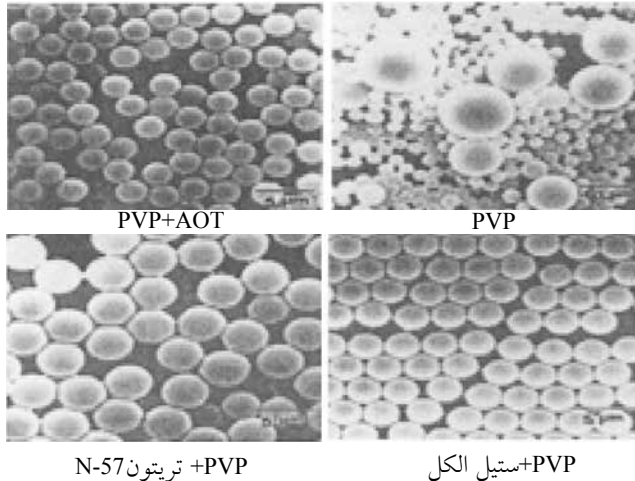
پایداری کلونیدی و رشد ذرات وابسته است.

رنگ‌نگاشت‌های پلیمر محلول حاصل از ذرات تولید شده به همراه پلیمر باقی‌مانده در محیط تعلیق در شکل ۲ با هم مقایسه شده‌اند. ذرات پلیمر دارای توزیع یکنواخت وزنی با مرکزیت Mw در ۱۷۰۰۰ هستند، در حالی که مواد باقی‌مانده در محلول (خطوط نقطه‌چین) مربوط به ترکیبات دوجزئی‌اند. Ugelstad و Vanderhoff هر یک به‌طور جداگانه تصویر جدیدی از رشد ذرات را ارائه کردند که در آن از روش دومرحله‌ای استفاده می‌شد. از معایب ایده‌های آنها، زمانبر بودن روش‌ها بود [۳-۵].

Almog در روش پلیمرشدن پراکنشی به ذرات با اندازه $6-1 \mu\text{m}$ دست یافت. این پژوهشگر برای رسیدن به این موضوع از پایدارکننده‌های پلیمری با ساختار فضایی در ترکیب با یک نمک آمونیوم، که به عنوان کمک‌پایدارکننده الکتروستاتیکی به کار رفته بود، استفاده کرد. همچنین، وی مفهوم پلیمرشدن پراکنشی در حلال قطبی را به عنوان روش جدیدی برای تولید ریزگوییچه‌ها معرفی

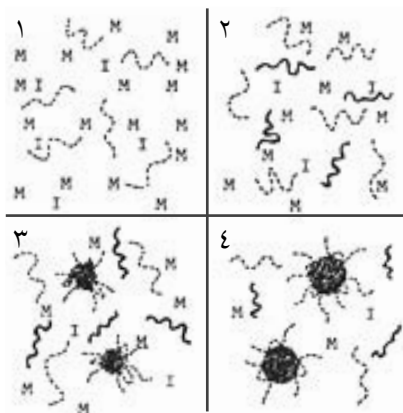


شکل ۲- رنگ‌نگاشت GPC پلی‌استیرن تهیه شده به روش پلیمرشدن پراکنشی: (—) ذرات پلیمر و (---) محیط تعلیق [۱].



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی ذرات پلی استیرین تهیه شده به روش پلیمرشدن پراکنشی در اتانول، با وجود PVP و انواع کمک پایدارکننده‌ها [۷].

بزرگ با اشکال نامنظم و توزیع نامناسب حاصل می‌شود، مواردی که اختلاف بین این دو روش را واضح‌تر بیان می‌کند. در شکل ۵ نمایی از هسته‌سازی و رشد ذرات در پلیمرشدن پراکنشی ارائه شده است. در پلیمرشدن پراکنشی اگر از پایدارکننده مناسب استفاده نشود، امکان لخته شدن سریع ذرات وجود دارد. بهترین پایدارکننده‌ها از نوع ترکیبات پلیمر یا اولیگومرهای با قدرت انحلال‌پذیری کم در محیط پلیمرشدن و با انحلال‌پذیری متوسط برای پلیمراند. Okubo روش تورم دینامیکی مونومرها را در این نوع از پلیمرشدن بررسی کرده است. این روش تنها برای تهیه ریزگویی‌های شبکه‌ای شده با گروه‌های آزاد وینیلی بررسی شده است [۸]. همچنین به تازگی برای تهیه ریزگویی‌های میان‌تهی، ذرات پلیمری باریزساختارها و شکل‌های متفاوت به کار برده شده است. برای پلیمرشدن پراکنشی در الکل‌ها و



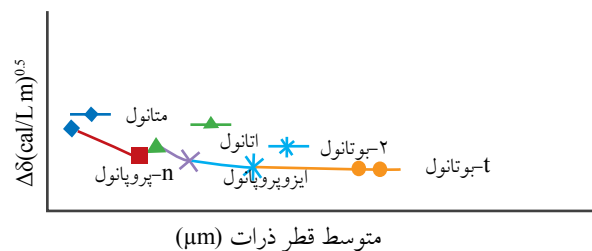
شکل ۵- نمای کلی هسته‌سازی و رشد ذرات در پلیمرشدن پراکنشی: (M) مونومر، (I) آغازگر، (—) پایدارکننده، (-) درشت مولکول- درشت‌رادیکال [۷].

کرد. در این کار، با استفاده از مشتقات سلولوزی غیر یونی به عنوان پایدارکننده فضایی در پلیمرشدن پراکنشی استیرین نشان داده شده است که ذرات بدون استفاده از کمک پایدارکننده الکتروستاتیکی تا اندازه $10 \mu\text{m}$ نیز تهیه می‌شوند [۶]. محدوده مناسب اندازه ذرات به قدرت حلال‌پوشی محیط پراکنش بستگی دارد. مثال‌های نمونه از پلیمرشدن پراکنشی تهیه پلی استیرین و متیل متاکریلات در هیدروکربن‌ها، الکل‌های C_1-C_5 ، مخلوط‌های الکل-آب یا آب-الکل است. اثر حلال‌پوشی محیط روی اندازه ذرات در پلیمرشدن پراکنشی استیرین در الکل‌های C_1-C_5 در شکل ۳ نشان داده شده است. در این بررسی از معادله (۱) استفاده شده است که در آن:

$$\Delta\delta = |\delta_p - \delta_m| \quad (1)$$

δ_p پارامتر انحلال‌پذیری پلی استیرین و δ_m پارامتر انحلال‌پذیری محیط پلیمرشدن است.

همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، با کاهش $\Delta\delta$ میانگین قطر ذرات افزایش می‌یابد. به تازگی Tseng و همکاران اثر انحلال‌پذیری فازی، غلظت مونومر، غلظت شروع‌کننده و غلظت پایدارکننده را روی اندازه ذرات پلیمری شبکه‌ای شده و واکنش‌پذیر شکل‌گیری شده بررسی کرده‌اند [۷]. آنها تهیه ذرات واکنشی و شبکه‌ای شونده را نیز مطالعه کرده‌اند. شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی ذرات پلی استیرین تهیه شده توسط این گروه را ارائه می‌دهد. مراحل اولیه شروع واکنش در پلیمرشدن رسوبی مشابه پلیمرشدن پراکنشی است. هر چند در این حالت، ذرات اولیه در محیط متورم نمی‌شوند و پلیمرشدن به حالت رسوبی در محیط همگن پیش می‌رود تا ذرات پلیمری پایدار شده با رسوب پلیمرهای شکل گرفته، به دست آیند. در این محیط همگن، خواص حلال تنها با تغییرات غلظت مونومر تغییر می‌کند و به وسیله اتصال پلیمرهای پایدارکننده روی سطح پلیمرهای رسوب کرده، ذرات کلوییدی پایدار به دست می‌آید. بنابر این در پلیمرشدن رسوبی، به خاطر هسته‌سازی پیوسته و همچنین به هم پیوستگی مداوم هسته‌ها، ذرات



شکل ۳- اثر حلال‌پوشی محیط روی اندازه ذرات در پلیمرشدن پراکنشی استیرین [۶].

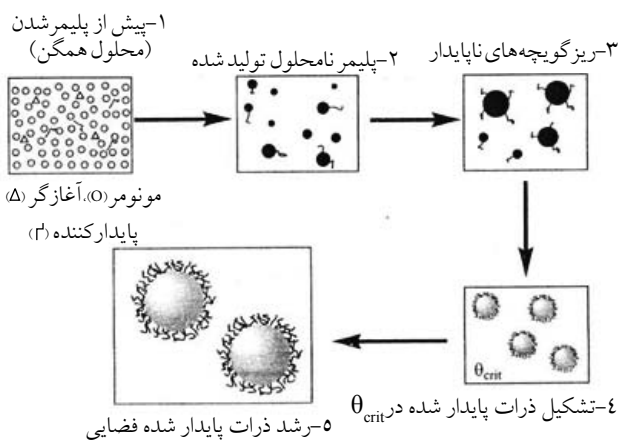
از مونومرهای غیروینیلی است که خواص رسانش الکتریکی آن بسیار مطالعه و استفاده شده است. این ماده در محیط آب - الکل به روش پلیمر شدن پراکنشی آنیلین با وجود یک پایدارکننده فضایی مناسب مانند پلی-وینیل پیرولیدون، پلی-وینیل الکل و پلی-وینیل متیل اتر تهیه شده که دارای ویژگی‌های منحصر به فردی است [۲۴-۲۱].

واکنش بین ریزگویچه‌ها و پایدارکننده‌ها

درشت‌مونومرها، اولیگومرهایی با خاصیت پلیمر شدن هستند که در تولید پلیمرهای عامل دار و ریزگویچه‌ها از راه پلیمر شدن پراکنشی استفاده می‌شوند. Kobayashi و Uyama گزارش کردند، درشت‌مولکول‌های پلی(۲-اکسازولین) برای اجرای پلیمر شدن پراکنشی با استیرن، متیل متاکریلات و وینیل فرمامید در متانول، اتانول یا مخلوطی از این الکل‌ها در آب بسیار موثرند. آنها به این نتیجه رسیدند، اندازه ذرات قطره‌های سنتز شده با افزایش غلظت مونومرهای اولیه کاهش می‌یابند، به گونه‌ای که زنجیرهای پلی(۲-اکسازولین) جذب شده روی سطح ذرات پلیمر را به عنوان پایدارکننده فضایی می‌پوشانند [۲۶-۲۵]. پلیمر شدن پراکنشی با وجود عوامل فعال کننده سطحی نظیر مونومرهای دارای سطح فعال (surfmers) روشی کارآمد برای تولید ریزگویچه‌های عامل دار شده در تولید ذرات پلی استیرن و پلی متیل متاکریلات بیان شده است [۲۷].

کنترل اندازه ذرات

در گزارشی، Kawaguchi براساس نظریه هسته گذاری همگن به



شکل ۶- مدل رشد و هسته گذاری ذرات در پلیمر شدن پراکنشی [۲۸].

سایر حلال‌های قطبی محدوده گسترده‌ای از پلیمرهای با ساختار قطبی مانند پلی‌وینیل پیرولیدون، پلی‌وینیل الکل و مشتقات سلولوز به همراه یا بدون کمک پایدارکننده استفاده شده است. همچنین در گزارش‌ها آمده است، Desimon نیز موفق به اجرای پلیمر شدن پراکنشی در محیط دی‌اکسید کربن ابربحرانی شده است [۱۴-۹].

ریزگویچه‌ها

تاکنون بیشتر پژوهشگران پلیمر شدن پراکنشی مونومرهای وینیلی مانند استیرن، متاکریلات (آکریلات) یا کوپلیمرهای آنها را با وجود پایدارکننده‌های پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP)، پلی‌آکریلیک اسید (PAA) یا هیدروکسی پروپیل سلولوز (HPC) در محیط قطبی حاوی الکل‌ها بررسی کرده‌اند. مثال جالبی از این روش، امکان ایجاد پیوند ذرات آلی-غیرآلی است. اخیراً ذرات پیوندی سیلیکا-پلیمر با کوپلیمر شدن رسوبی از ۴-وینیل پیریدین و ۲-هیدروکسی پروپیل متاکریلات در آب تولید شده‌اند. این ذرات پیوندی آلی-غیرآلی باعث ایجاد نسل جدیدی از مواد نانوساختار با کاربردهای گوناگون شده‌اند. از جمله این ساختارها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- کاتالیزورها در وسایل الکترونی، صوتی و حسگرها [۱۵]
- ریزگویچه‌های پلی‌دی‌وینیل بنزن (PDVB) بسیار شبکه‌ای شده در استونیتریل که به همراه یا بدون استفاده از پلی‌وینیل پیرولیدون تهیه شده‌اند.

جالب است که این ریزگویچه‌ها بسیار پایداراند و بدون هیچ پایدارکننده‌ای در محیط استونیتریل پلیمر می‌شوند. این امر ممکن است به دلیل سطح شبکه‌ای شده آنها باشد [۱۸-۱۶].

پلیمر شدن پراکنشی حلقه گشا

نمونه‌ای از پلیمر شدن پراکنشی حلقه‌گشا از کاپرولاکتام و لاکتید در هپتان-دیوکسان با نسبت حجمی ۴/۱ گزارش شده است. در این پلیمر شدن از آغازگرهای قلع استفاده شده است و پژوهشگران توانسته‌اند ریزگویچه‌هایی با توزیع باریک به دست آورند. این گونه ریزگویچه‌ها کاربردهای مختلفی دارند که از جمله آنها می‌توان به استفاده در ابزارهای استاندارد برای کالیبره کردن‌های گوناگون نظیر ستون‌های پرشده برای کروماتوگرافی در تجزیه مواد دارویی و شیمیایی را نام برد [۲۰-۱۹]. پلی‌آنیلین یکی از پلیمرهای تولید شده

$$W=W_0\theta=4/3 \pi R^3\rho N \quad (2)$$

$$nS=(W_{D0}\theta_D N_A S)/NM_D=4\pi R^2 \quad (3)$$

که در آن، W وزن مونومرهای پلیمر شده، θ کسر تبدیل مونومرها، ρ چگالی هسته پلیمر، W_0 وزن مونومرهای اولیه پیش از پلیمر شدن، R شعاع هسته ذرات، N تعداد ذرات بر واحد لیتر، n شمار مولکولهای پراکنده شده روی یک ذره، S مساحت سطح ذره پوشیده شده با یک مولکول پایدار کننده، W_{D0} وزن پایدارکننده در خوراک ورودی، M_D وزن مولکولی پایدارکننده، N_A عدد آووگادرو و بالاخره θ_D کسر پایدارکننده جذب شده روی سطح ذره است.

با ترکیب معادلات ۲ و ۳ نسبت بین شعاع ذرات و پیشرفت پلیمر شدن برای ریزگوییچه‌های به دست آمده به وسیله یک پایدارکننده پیوندی مناسب عبارت است از [۲۹]:

$$R=30W_0/\rho(S/M_D)\theta_D N_A W_{D0} \quad (4)$$

به کمک معادله (۴) پیش‌بینی می‌شود، تعداد ذرات بزرگتر با افزایش مقدار پلیمر اصلی و کاهش پوشش سطح به وسیله مولکولهای پایدارکننده‌های منفرد (S/M_D) و تعداد ذرات کوچکتر با مقدار بیشتر پایدارکننده افزایش می‌یابند. نسبت (S/M_D) با توجه به انحلال‌پذیری محیط پراکنش افزایش می‌یابد. از این رو، در محیطی که حلال‌های خوبی برای عوامل فعال سطحی به شمار می‌روند، شعاع ذرات باید کوچکتر باشند [۲۹].

محاسبه تعداد و اندازه ذرات می‌پردازد. در این مدل پس از عبور از یک نقطه با شرایط مشخص، تعداد ذرات حاضر در محیط واکنش تغییری نمی‌کند و ثابت می‌ماند. در شکل ۶ مراحل این مدل در پلیمر شدن پراکنشی نشان داده شده است [۲۸]، به گونه‌ای که:

۱- پیش از شروع پلیمر شدن، مخلوط واکنش به طور کامل داخل فاز پیوسته حل می‌شود.

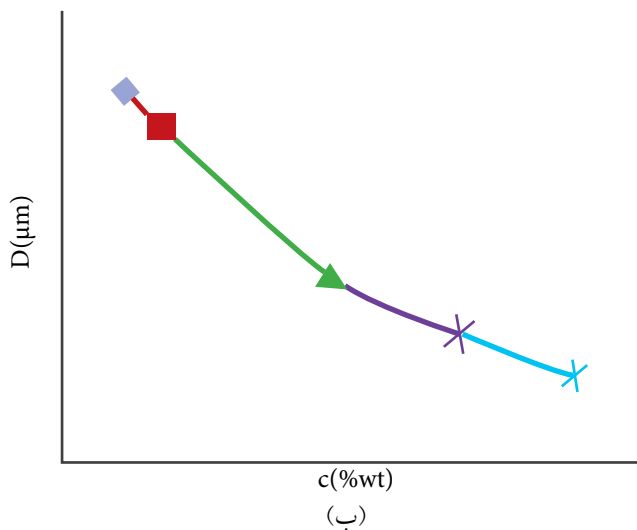
۲- هنگامی که محیط واکنش به دمای مناسب برسد، رادیکال‌های آزاد در اثر تجزیه آغازگرها شکل می‌گیرند و در محیط واکنش برای تولید اولیگومرهای خطی، پلیمرها یا کوپلیمرهای پیوندی توزیع و رشد می‌کنند. از آنجا که قابلیت انحلال‌پذیری پلیمرها تابعی از وزن مولکولی و ترکیب کوپلیمرهای پیوندی آنهاست، اگر وزن مولکولی پلیمرها از مقدار بحرانی لازم بیشتر شود، آنها شروع به کلوخه شدن می‌کنند و ذراتی با اشکال بی‌ثبات سنتز می‌شود.

۳- این ذرات به طور پیوسته به یکدیگر می‌چسبند و ایجاد لخته می‌کنند تا اینکه به حالت پایدار درآیند.

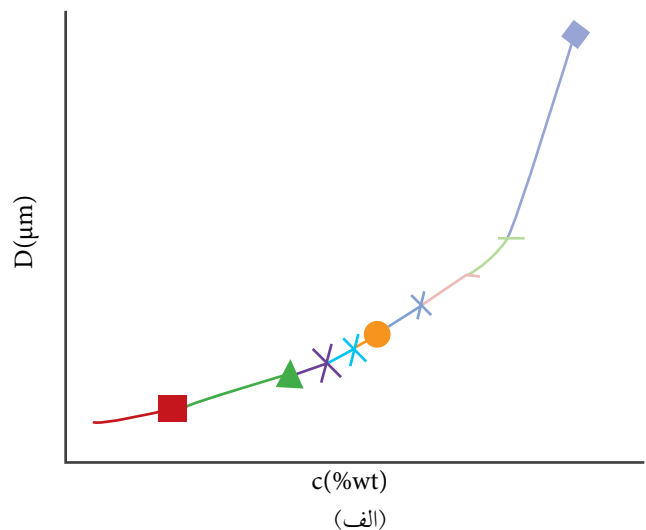
۴- این نقطه به نقطه بحرانی معروف است و هنگامی روی می‌دهد که همه ذرات با زنجیرهای پایدارکننده روی سطح برای تهیه محلول کلوییدی پایدار به اندازه کافی پوشانده شوند.

۵- پس از این نقطه هیچ ذره یا هسته جدیدی تشکیل نمی‌شود و ممکن است ذرات به وسیله تجمع ذرات خیلی کوچک ناپایدار در فاز پیوسته یا به وسیله مونومرهای در برگرفته شده درون ذرات، با هم رشد کنند تا اینکه در نهایت تمام مونومرها مصرف شوند.

ساختار هسته - پیوسته نیز در شکل‌های مونومر اصلی مشاهده شده است. رابطه‌ای بین اندازه ریزگوییچه‌ها و وزن هسته اصلی پلیمر و عوامل پایدارکننده جذب شده روی سطح با معادله زیر معرفی شده است [۲۹]:



(ب)



(الف)

شکل ۷- (الف) اندازه ذرات بر حسب غلظت مونومر و (ب) وابستگی قطر ذرات به غلظت پایدارکننده [۳۱].

شکل های فضایی زنجیرهای پلیمری پایدار شده

WU خواص سطح ریزگوییچه های پایدار شده پلی استیرن و پلی متیل متاکریلات با درشت مونومرهای پلی اتیلن اکسید را بررسی و به این نتیجه رسید که برای ریزگوییچه های پلی متیل متاکریلات مساحت سطح با یک مولکول پلی اتیلن اکسید اشغال شده، دو برابر بزرگتر از ریزگوییچه های پلی استیرن است. این گونه فرض می شود که تمام درشت مونومرها کوپلیمر شده و به سطح لاتکس متصل می شوند. البته این مطلب در باره کوپلیمر شدن استیرن با درشت مونومرهای پلی اتیلن اکسید صادق نیست. زیرا، فقط ده درصد از درشت مونومرهای پلی اتیلن اکسید کوپلیمر می شوند. در حالی که صد درصد از درشت مونومرهای پلی اتیلن اکسید در کوپلیمر شدن پراکنشی MMA و BMA کوپلیمر می شوند [۳۰]. نمودارهای شکل ۷ اندازه ذرات ایجاد شده بر حسب غلظت و همچنین قطر ذرات بر حسب غلظت پایدار کننده را برای متیل متاکریلات نشان می دهند.

نتیجه گیری

در واکنش های پلیمر شدن پراکنشی لازم است تا مونومر، آغازگر و پایدارکننده در ابتدای واکنش در سامانه واکنشی انتخاب شده به

شکل محلول باشند و سپس پلیمر تولید شده طی واکنش رسوب کند. زمانی که دو ذره پلیمری (ریزگوییچه ها) به هم نزدیک می شوند، پایدارکننده هایی که روی سطح قرار دارند، در محل تماس دو ذره تجمع و با ممانعت فضایی از چسبیدن دو ذره به هم جلوگیری می کنند. پایداری فضایی می تواند به شکل اثر برهم کنش های فضایی بین مولکول های پلیمری و عامل تعلیق تعریف شوند. پایداری ذرات کلوییدی به ابعاد و خاصیت حل شونده گی پلیمر جذب شده روی سطح، شرایط دمایی، فشار، غلظت عوامل مختلف سامانه و اندازه و ماهیت هسته ذره ایجاد شده بستگی دارد. غلظت اولیه مونومر اثر قابل توجهی روی قطر ذرات نهایی می گذارد. دما روی هر دو عامل ترمودینامیکی و سینتیکی مانند انحلال پذیری و تجزیه آغازگر موثر است که سرعت پلیمر شدن و هسته سازی ذرات را معین می کند. به دلیل آنکه غلظت مونومر در سامانه محلول طی پلیمر شدن آن در محیط به طور پیوسته کاهش می یابد، در نتیجه نقشی که مونومر در پیش رفت فرایند دارد، به مراتب کمتر از نقش حلال است. برای شناسایی ابعاد لایه پایدارکننده از روش های مختلفی نظیر گرانیروی سنجی نیز می توان استفاده کرد. پلیمرهای تهیه شده از پلیمر شدن پراکنشی کاربردهای مختلفی دارند که از جمله آنها می توان به ابزارهای استانداردسازی برای کالیبره کردن های گوناگون نظیر ستون های پر شده کروماتوگرافی در تجزیه مواد حساس دارویی و شیمیایی را نام برد.

مراجع

1. Ober C.K., Lok K.P., and Hair M.L., Monodispersed, Micron-sized Polystyrene Particles by Dispersion Polymerization, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, 103-108, 1985.
2. Vanderhoff J.V., El-Aasser M.S., Micale F.J., Sudol E.D., Tseng C.M., Silwanowicz A., Kornfeld D.M., and Vicente F.A., Preparation of Large Particle-size Monodisperse Latexes in Space: Polymerization Kinetics and Process Development, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **5**, 231-246, 1984.
3. Chan-Ho K., Jin-Gyu P., Jin-Woong K., Jung-Bae J., Jong-Heon P., and Kyung-Do S., Monodisperse Micron-sized Polystyrene Particles by Seeded Polymerization Using Reactive Macrosurfactants, *Korean J. Chem. Eng.*, **20**, 399-406, 2003.
4. Ugelstad J., Mork P.C., Kaggerud K.H., Ellingsen T., and Berge A., Swelling of Oligomer-Polymer Particles. New Methods of Preparation, *Adv. Coll. Interfac. Sci.*, **13**, 101-140, 1980.
5. Ugelstad J., Mork P.C., Kaggerud K.H., Ellingsen T., and Khan A.A., *Emulsion Polymerization*, Piirma I. (Ed.), Academic, New York, Ch.11, 1982.
6. Almog Y., Reich S., and Levy M., Monodisperse Polymeric Spheres in the Micron Size Range by a Single Step Process, *Brit. Polym. J.*, **14**, 131-136, 1982.
7. (A) Tseng C.M., Lu N.Y., El-Aasser M.S., Vanderhoff J.W., Uniform Polymer Particles by Dispersion Polymerization in Alcohol, *J. Polym. Sci.*, **A-24**, 2995-3007, 1986; (B) Arshady R., Suspension, Emulsion, and Dispersion Polymerization: A Methodological Survey, *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 717-732, 1992.

8. Okubo M., Shiozaki M., Tsujihiro M., and Tsukada Y., Preparation of Micron-size Monodisperse Polymer Particles by Seeded Polymerization Utilizing the Dynamic Monomer Swelling Method, *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 222-226, 1991.
 9. Okubo M., Minami H., and Yamashita T., Production of Micron-sized Monodispersed Cross-linked Polymer Particles Having Hollow Structure, *Macromol. Symp.*, **101**, 509-516, 1996.
 10. Okubo M., Minami H., Control of Hollow Size of Micron-sized Monodispersed Polymer Particles Having a Hollow Structure, *Colloid Polym. Sci.*, **274**, 433-438, 1996.
 11. Okubo M., Konishi Y., and Minami H., Production of Hollow Polymer Particles by Suspension Polymerization, *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 638-642, 1998.
 12. Okubo M. and Minami H., Formation Mechanism of Micron-sized Monodispersed Polymer Particles Having a Hollow Structure, *Colloid Polym. Sci.*, **275**, 992-997, 1997.
 13. Okubo M., Yamashita T., Minami H., and Konishi Y., Preparation of Micron-sized Monodispersed Highly Monomer-adsorbed Polymer Particles Having Snow-man Shape by Utilizing the Dynamic Swelling Method with Tightly Cross-linked Seed Particles, *Coll. Polym. Sci.*, **276**, 887-892, 1998.
 14. Shaffer K.A., Jones T.A., Canelas D.A., Desimone J.M., and Wilkinson S.P., Dispersion Polymerizations in Carbon Dioxide Using Siloxane-based Stabilizers, *Macromolecules*, **29**, 2704-2706, 1996.
 15. Percy M.J., Michailidou V., Armes S.P., Perruchot C., Watts J.F., and Greaves S.J., Synthesis of Vinyl Polymer Silica Colloidal Nano Composites via Aqueous Dispersion Polymerization, *Langmuir*, **19**, 2072-2079, 2003.
 16. Li K. and Stover H.D.H., Highly Crosslinked Micron-range Polymer Microspheres by Dispersion Polymerization of Divinylbenzene, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **31**, 2473-2479, 1993.
 17. Li W.H. and Stover H.D.H., Monodisperse Cross-Linked Core-Shell Polymer Microspheres by Precipitation Polymerization, *Macromolecules*, **33**, 4354-4360, 2000.
 18. Li W.H., Li L.K., and Stover H.D.H., Monodisperse Poly(chloromethylstyrene-co-divinylbenzene) Microspheres by Precipitation Polymerization, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **37**, 2295-2303, 1999.
 19. Sosnowski S., Gadzinowski M., Slomokowski S., Synthesis of Bioerodible Poly(ϵ -caprolactone) Latexes and Poly(D, L-lactide) Microspheres by Ring-Opening Polymerization, and Penczek S., *J. Bioact. Compat. Polym.*, **9**, 345-366, 1994.
 20. Sosnowski S., Gadzinowski M., and Slomokowski S., Poly(L,L-lactide) Microspheres by Ring-opening Polymerization, *Macromolecules*, **29**, 4556-4556, 1996.
 21. Eisazadeh H., Gilmore K.J., Hodgson A.J., Spinks G., Wallace G.G., Electrochemical Production of Conducting Polymer Colloids, *Colloid Surf. A*, **103**, 281-288, 1995.
 22. Armes S.P., Aldissi M., Hawley M., Berry J.G., and Gottesfeld S., Morphology and Structure of Conducting Polymers, *Langmuir*, **7**, 1447-1452, 1991.
 23. Banerjee P. and Mandal B.M., Blends of HCl-doped Polyaniline Nanoparticles and Poly(vinyl chloride) with Extremely Low Percolation Threshold - A Morphology Study, *Synth. Met.*, **74**, 257-261, 1995.
 24. Stejskal J., Spirkova M., Riede A., Helmstedt M., and Mokreva P., Polyaniline Dispersions. 8. The Control of Particle Morphology, *Polymer*, **40**, 2847-2492, 1999.
 25. Kobayashi S., Uyama H., Choi J.H., and Matsumoto Y., Preparation of Micron-Size Monodisperse Polymer Particles by Dispersion Copolymerization of Methyl Methacrylate with Poly(2-oxazoline) Macromonomer, *Proc. Jpn. Acad. Ser B*, **67**, 140-143, 1991.
 26. Uyama H., Kato H., and Kobayashi S., Preparation of Monodisperse Poly(N-vinylformamide) Particles by Dispersion Polymerization in Methanol Solvent, *Chem. Lett.*, 261-262, 1993.
 27. Yilidiz U. and Hazer B., Dispersion Redox Copolymerization of Methyl Methacrylate with Macromonomeric Azoinitiator as a Macrocrosslinker, *Polymer*, **41**, 539-544, 2000.
 28. Seigou K. and Koichi I., Dispersion Polymerization, *Adv. Polym. Sci.*, **175**, 299-328, 2005.
 29. Paine A., Dispersion Polymerization of Styrene in Polar Solvents. 7. A Simple Mechanistic Model to Predict Particle Size, *Macromolecules*, **23**, 3109-3117, 1990.
 30. Wu C., Akashi M., and Chen M.Q., A Simple Structural Model for the Polymer Microsphere Stabilized by the Poly(ethylene oxide) Macromonomers Grafted on Its Surface, *Macromolecules*, **30**, 2187-2189, 1997.
۳۱. حدادی اصل وحید، بوهندی حسین، روش‌های پلیمرشدن، جلد سوم، انتشارات امیرکبیر، ۱۳۸۷.