

การสร้างนาโนฟิล์มของพอลิเมอร์แบบเชื่อมขวางบนผิวซิลิกาโดยการฉายรังสีแกมมา

Nanofilm formation of cross-linked polymer on silica surface by gamma irradiation

พรรัตน์ สนิทนนท์ (Pornrat Sanitnon)* ธีราวุธ พงศ์ประยูร (Thirawudh Pongprayoon)**

พิริยธร สุวรรณมาลา (Phiriyatorn Suwanmala)*** เกศินี เหมวิชชัย (Kasinee Hemvichian)***

ประธาน วงศ์ศรีเวช (Pratarn Wongsarivej)****

บทคัดย่อ

การใช้รังสีแกมมาเหนี่ยวนำปฏิกิริยาดัดแปลงพอลิเมอร์ไรเซชัน (Admicellar polymerization) โดยทำการเคลือบพอลิไอโซพรีน (polyisoprene) บนผิวซิลิกาได้ทำการศึกษาในวิจัยที่ผ่านมาและเพื่อพัฒนาฟิล์มที่เคลือบ ในงานวิจัยนี้จึงเพิ่มสารเชื่อมขวาง (crosslink agent) เพื่อให้เกิดฟิล์มพอลิไอโซพรีนที่มีการเชื่อมโยงสายโซ่เคลือบบนผิวซิลิกา เพื่อให้ฟิล์มมีความหนาแน่นยิ่งขึ้น โดยทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของซิลิกาที่ใส่สารเชื่อมขวางและไม่ใส่สารเชื่อมขวาง ด้วยวิธี FTIR ซึ่งปรากฏ peak ของพอลิไอโซพรีน และสารเชื่อมขวาง, TGA แสดงอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิไอโซพรีนและพอลิไอโซพรีนที่เชื่อมขวาง และ SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของซิลิกา ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่ามีการสร้างฟิล์มของพอลิไอโซพรีนแบบเชื่อมขวางบนผิวซิลิกา

ABSTRACT

Gamma-ray was successfully use to induce the reaction of Admicellar polymerization for coating silica surface with polyisoprene film of previous work. In this research crosslink agent was used to improve the polyisoprene ultrathin film by forming a cross-linked network on silica surface. The modified silicas with and without a crosslink agent were characterized by FTIR and TGA. FTIR showed the characteristic peaks of polyisoprene and crosslink agent and TGA showed the thermal properties of polyisoprene and crosslinked polyisoprene. Moreover, the surface morphology of the silicas were measured by SEM. The results proved that crosslinked polyisoprene was formed on the silica surface.

คำสำคัญ : แอดไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชัน การเชื่อมขวาง รังสีแกมมา

Key Words : Admicellar polymerization, Cross-linked, Gamma ray

* นักศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี

พระจอมเกล้าพระนครเหนือ

** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

*** สถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ (องค์การมหาชน)

**** ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ

บทนำ

ซิลิกาเป็นสารเสริมแรงชนิดหนึ่งที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมยาง แต่พื้นผิวซิลิกามีหมู่ไฮดรอกซิลและไฮดรอกเซนซึ่งมีความเป็นขั้วจึงเข้ากับยางธรรมชาติได้ไม่ดี ดังนั้นต้องมีการปรับปรุงพื้นผิวซิลิกาโดยการสร้างฟิล์มบางเคลือบเพื่อให้เกิดแรงยึดติดระหว่างยางกับซิลิกาให้เหนียวแน่นขึ้นเป็นการเพิ่มคุณสมบัติเชิงกลและทางกายภาพของยาง

การปรับปรุงพื้นผิวซิลิกาสามารถทำได้หลายวิธีด้วยกัน เช่น Grafting (Chaudhari et al., 2005) เทคนิคแอดไมเซลล์พอลิเมอร์ไรเซชัน (Admicellar polymerization) (Rungruang et al., 2005) เป็นต้น นอกจากนี้การใช้กระบวนการแอดไมเซลล์พอลิเมอร์ไรเซชันยังมีการนำคลื่นไมโครเวฟ (Jaisuetong et al., 2005) และรังสีแกมมา (γ -radiation) (Buathong et al., 2005) (Nummeechai et al., 2008) มาเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยากระตุ้นให้เกิดการสร้างฟิล์มพอลิเมอร์ที่มีความหนาในระดับนาโน และในงานวิจัยนี้ใช้กระบวนการแอดไมเซลล์พอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้พอลิไอโซพรีน (polyisoprene) เคลือบบนผิวซิลิกาเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยาโดยใช้รังสีแกมมาซึ่งการใช้รังสีแกมมามีข้อดี คือ ช่วยลดระยะเวลาของปฏิกิริยาและสามารถหลีกเลี่ยงการใช้สารริเริ่มซึ่งมีความเป็นพิษ (นริศราและคณะ, 2551) โดยทำการศึกษาเพิ่มเติมในการใช้สารเชื่อมขวาง (cross-link agent)

สำหรับงานวิจัยนี้เป็นการพิจารณาฟิล์มพอลิเมอร์ที่เคลือบบนผิวซิลิกา โดยการสร้างฟิล์มพอลิไอโซพรีนแบบเชื่อมขวาง (crosslinked polyisoprene) โดยมีการนำ divinylbenzene (DVB) เป็นสารเชื่อมขวางมาสร้างฟิล์มพอลิเมอร์ร่วมกับมอนอเมอร์ที่ใช้โดยใช้กระบวนการแอดไมเซลล์พอลิเมอร์ไรเซชันที่มีการเหนี่ยวนำด้วยรังสีแกมมา ซึ่งมีผู้ทำการศึกษาโดยใช้สารเชื่อมขวาง DVB ชนิดนี้ (Wang et al., 2006)

อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

สารเคมีและเครื่องมือ

ซิลิกา Hi-Sil[®] 255 (Silica) บริษัท Siam Silica Co., Ltd. ประเทศไทย เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide; CTAB) จาก Fluka ประเทศเยอรมัน ไอโซพรีน (Isoprene) จาก Fluka ประเทศเยอรมัน ไดวินิลเบนซีน (Divinylbenzene; DVB) จาก Merck ประเทศเยอรมัน โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (Potassium Persulfate; $K_2S_2O_8$) จาก Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา เอทานอล (Ethanol) จาก Fisher Scientific ประเทศสหรัฐอเมริกา โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide; NaOH) จาก Acros ประเทศสหรัฐอเมริกา เครื่องฉายรังสีแกมมารุ่น Gammacell 220 Excel บริษัท MDS Nordion ประเทศแคนาดา เครื่องวิเคราะห์สเปกตรัมฟูว์ฟังก์ชัน (Fourier Transform Infrared Spectrometer; FTIR) รุ่น Spectrum one บริษัท Perkin Elmer ประเทศสหรัฐอเมริกา กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ScannIng Electron Microscopy; SEM) รุ่น JSM-5410LV บริษัท Jeol ประเทศญี่ปุ่น เครื่องเทอร์โมลกราวิเมตริกอนาไลซิส (Thermal Gravimetric Analysis : TGA) รุ่น TGA/SDTA851E บริษัท Mettlerประเทศสหรัฐอเมริกา

วิธีการวิจัย

1. การปรับปรุงผิวซิลิกาด้วยเทคนิคแอดไมเซลล์พอลิเมอร์ไรเซชัน (Admicellar polymerization) ในระบบใช้รังสีแกมมาเหนี่ยวนำ

นำซิลิกา 2 กรัม ใส่ลงไปในสารละลาย CTAB (25000 $\mu\text{mol/l}$) โดยกวนอย่างสม่ำเสมอทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง แล้วเติม Isoprene, DVB, Ethanol ลงในสารละลายผสม CTAB/ซิลิกา กวนให้เข้ากันแล้วนำสารละลายที่ได้ไปฉายรังสีแกมมา หลังจากนั้นนำสารละลายผสมที่ได้ไปกรอง แล้วนำซิลิกาที่ผ่าน

กระบวนการ Admicellar polymerization ไปล้างด้วย น้ำกลั่นจนกระทั่งฟองที่เกิดจาก CTAB จะหมดไป จากนั้นนำซิลิกาไปอบแห้งในเตาอบที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 1 วัน

2. การวิเคราะห์ลักษณะของหมู่ฟังก์ชันบนผิวซิลิกาด้วยวิธีฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy : FTIR)

นำซิลิกาที่ปรับปรุงผิวโดยกระบวนการแอคไมเซลล์พอลิเมอไรเซชันที่สภาวะต่างๆ แล้วนำไปวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง FTIR ที่ wavelength 500-4000 cm^{-1} เพื่อวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชัน โดยนำซิลิกาผสมกับ โพแทสเซียมโบรไมด์ (Potassium Bromide: KBr) แล้วนำไปอัดขึ้นรูปเป็นแผ่นใส จากนั้นนำไปเปรียบเทียบระหว่างซิลิกาที่ปรับปรุงผิวซึ่งใส่สารเชื่อมขวาง DVB และไม่มีสารเชื่อมขวาง DVB ในระบบใช้รังสีแกมมาเหนี่ยวนำ

3. การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนและอัตราการสลายตัวด้วยวิธีเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส (Thermal Gravimetric Analysis : TGA)

ชั่งน้ำหนักซิลิกาที่ปรับปรุงผิวใส่ในถ้วยอลูมิเนียมแล้วปิดฝาให้สนิท นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA ภายใต้สภาวะไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 20-1200 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียส/นาที

4. การวิเคราะห์ลักษณะบนพื้นผิวซิลิกาด้วยวิธีสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี (Scanning Electron Microscope: SEM)

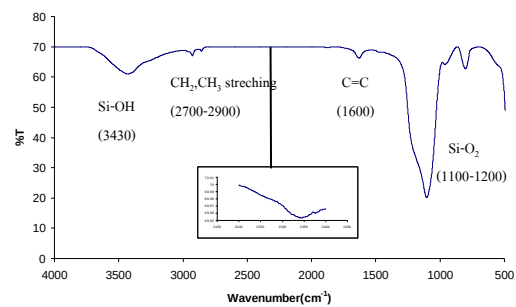
เตรียมตัวอย่างซิลิกาที่ปรับปรุงพื้นผิวดัดลงบนแป้นทองเหลืองแล้วนำไปเคลือบทอง จากนั้นนำไปเข้าเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 100 μm 15 KV เพื่อดูลักษณะการกระจายตัว ลักษณะบนพื้นผิวของซิลิกาที่ปรับปรุงผิวซึ่งใส่สารเชื่อมขวาง DVB และไม่มีสารเชื่อมขวาง DVB ในระบบใช้รังสีแกมมาเหนี่ยวนำ

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

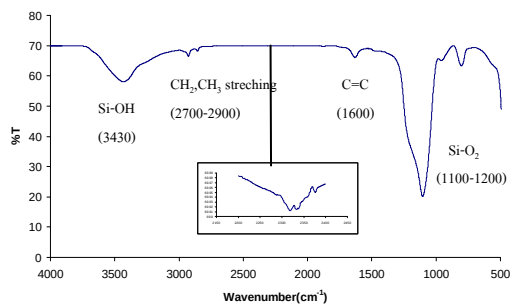
1. ผลวิเคราะห์ลักษณะของหมู่ฟังก์ชันบนผิวซิลิกาด้วยวิธีฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี

เป็นการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันเพื่อบอกสเปกตรัม ที่แสดงลักษณะเฉพาะของซิลิกาที่ปรับปรุงผิวซึ่งใส่สารเชื่อมขวาง DVB และไม่มีสารเชื่อมขวาง DVB ในระบบใช้รังสีแกมมาเหนี่ยวนำดังแสดงในภาพที่ 1 (ข-ง) ที่ตำแหน่ง 1476 cm^{-1} แสดงลักษณะเฉพาะเฉพาะของพันธะคู่คาร์บอน ($\text{C}=\text{C}$) ของวงเบนซีน (Iconomopoulou et al., 2004) และที่ตำแหน่ง 2300 cm^{-1} แสดง peak เล็กมากของ benzene ที่กำเนิดจาก vinyl ของสารเชื่อมขวาง DVB (แม่น และคณะ, 2552) และในภาพที่ 1 (ก-ง) ปรากฏลักษณะเฉพาะของพันธะคู่คาร์บอน ($\text{C}=\text{C}$) และหมู่เมทิล (CH_3 , CH_2) ที่ตำแหน่ง 1600 cm^{-1} และ $2700-2900 \text{ cm}^{-1}$ ของพอลิไอโซพรีน ตามลำดับ และที่ตำแหน่ง 3430 cm^{-1} และ $1100-1200 \text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงลักษณะเฉพาะของหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่ไฮดรอกเซนของซิลิกา ตามลำดับ (นริศรา และคณะ, 2551)

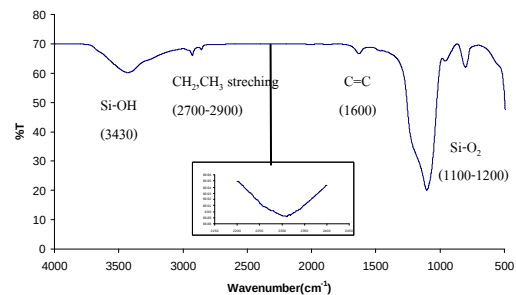
จากกราฟแสดง peak ของ DVB ณ ตำแหน่งดังที่ได้กล่าวข้างต้น แต่เนื่องจากสารเชื่อมขวางที่ใส่มีปริมาณน้อยมากทำให้เห็นได้ไม่ชัด และเมื่อได้ขยายสเกลในตำแหน่งดังกล่าว พบว่า มีการเกิด peak ณ ตำแหน่งดังกล่าวอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับกราฟที่ไม่ได้มีการใส่สารเชื่อมขวาง



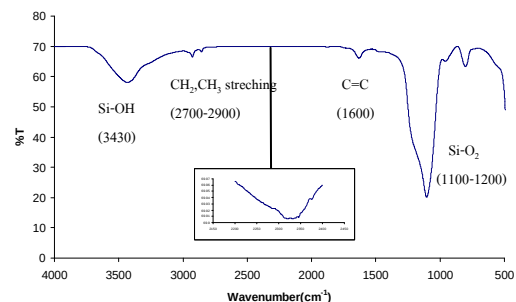
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

ภาพที่ 1 FTIR สเปกตรัมของซิลิกาที่ปรับปรุงผิวด้วย

(ก) Isoprene (ข) Isoprene และ 1% DVB

(ค) Isoprene และ 3% DVB (ง) Isoprene

และ 5% DVB ในระบบแกมมา

2. การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนและอัตราการสลายตัวด้วยวิธีเทอร์โมลกราวิมetriคานาไลซิส

จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA เพื่อทราบคุณสมบัติเฉพาะและปริมาณของสารบนผิวซิลิกาในระบบที่ใช้รังสีแกมมาเหนี่ยวนำ ในภาพที่ 2 พบว่าการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 20°C ถึง 150°C ซึ่งเป็นการสลายตัวของความชื้นและสารปนเปื้อน และพบว่าพอลิไอโซพรีนมีอุณหภูมิการสลายตัวอยู่ในช่วง 350 - 500 องศาเซลเซียส ขณะที่การสลายตัวของ CTAB ที่อยู่ชั้นในของฟิล์มพบการสูญเสียเล็กน้อย เนื่องจากความร้อนช่วงอุณหภูมิ 250°C ถึง 350°C และเมื่อใส่สารเชื่อมขวาง DVB พบว่าจะมีการสลายตัวของสารเชื่อมขวาง DVB ที่อุณหภูมิประมาณ 600°C (Wang et al., 2006) และจากตารางที่ 1 พบว่าเมื่อมีการเติมสารเชื่อมขวาง DVB เปอร์เซ็นต์ฟิล์มที่เกิดลดน้อยลง อาจเนื่องมาจากความมีโครงสร้างโมเลกุลขนาดใหญ่ทำให้เข้าไปยึดพื้นที่ของพอลิไอโซพรีน จึงทำให้ชั้นฟิล์มมีขนาดแบนลงจากเดิมแต่มีความแข็งแรงขึ้นจากผลอุณหภูมิการสลายตัวเพิ่มสูงขึ้นจากการวิเคราะห์ด้วย TGA โดยมีการขยับไปทางขวาแต่เห็นได้ไม่ชัดเจนเนื่องจากสารเชื่อมขวาง DVB ที่ใส่มีปริมาณน้อยมาก

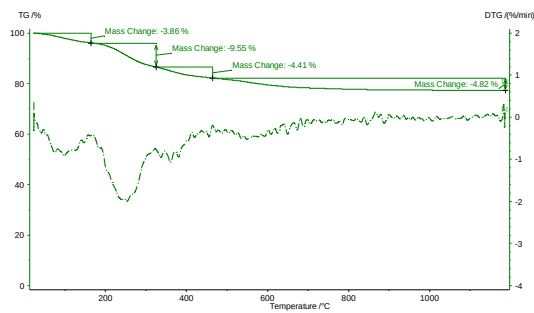
ตารางที่ 1 เปอร์เซ็นต์ฟิล์มที่ได้จากการใช้ TGA

ซิลิกาปรับปรุงผิวด้วย	เปอร์เซ็นต์ฟิล์ม
Isoprene	22.64
Isoprene และ 1% DVB	13.57
Isoprene และ 3% DVB	13.44
Isoprene และ 5% DVB	12.97

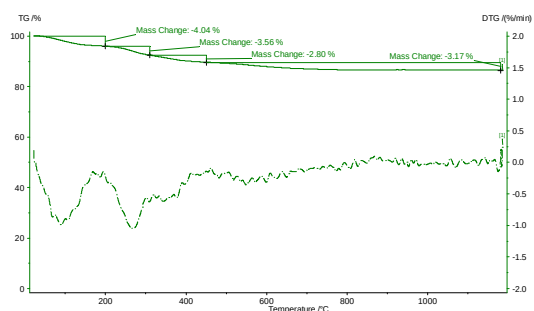
3. ผลวิเคราะห์ลักษณะบนพื้นผิวซิลิกา

ด้วยวิธีสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี

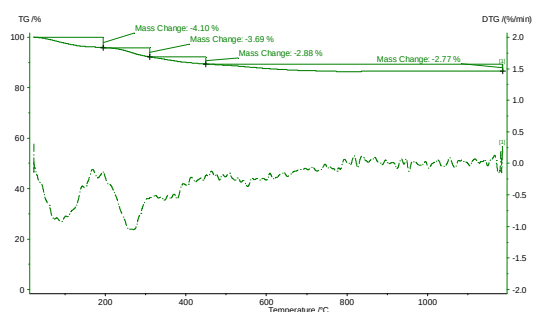
เป็นการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM เพื่อศึกษา
สัณฐานวิทยาของซิลิกาที่ปรับปรุงผิวที่ใส่สารเชื่อม
ขวาง DVB และไม่ใส่สารเชื่อมขวาง DVB ในระบบ
ใช้รังสีแกมมาเหนี่ยวนำดังภาพที่ 3 พบว่า particle size
มีขนาด และลักษณะการกระจายตัวที่แตกต่างกัน โดย
เมื่อไม่มีการใส่สารเชื่อมขวาง DVB ในภาพที่ 3 (ข)
particle size จะมีขนาดเล็ก และเมื่อใส่สารเชื่อมขวาง
DVB ในภาพที่ 3 (ค-จ) particle size จะมีขนาดใหญ่ขึ้น
และมีการกระจายตัวมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับซิลิกาที่
ไม่ปรับปรุงผิวในภาพที่ 3 (ก) ที่มีการรวมตัวกันเป็น
กลุ่มก้อน และเมื่อเปรียบเทียบโดยภาพรวมมีแนวโน้ม
ว่าเมื่อมีการใส่สารเชื่อมขวาง DVB เพิ่มเข้าไปฟิล์มที่
เคลือบเกิดการเชื่อมขวางกับมอนอเมอร์ที่ใช้ทำให้ฟิล์ม
มีความหนาแน่นยิ่งขึ้น (Wang et al., 2006)



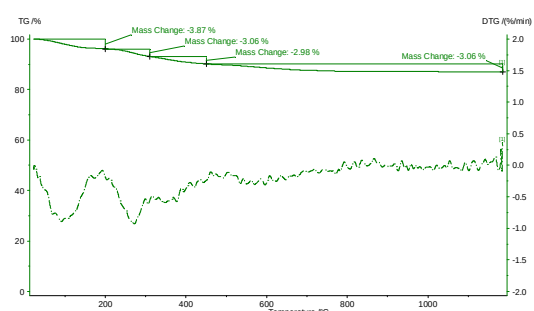
(ก)



(ข)

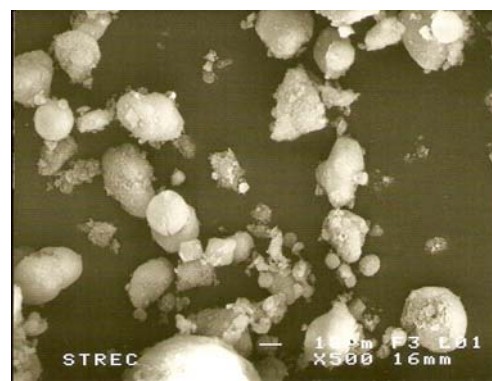


(ค)

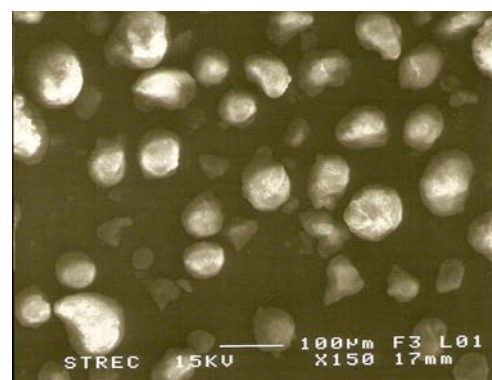


(ง)

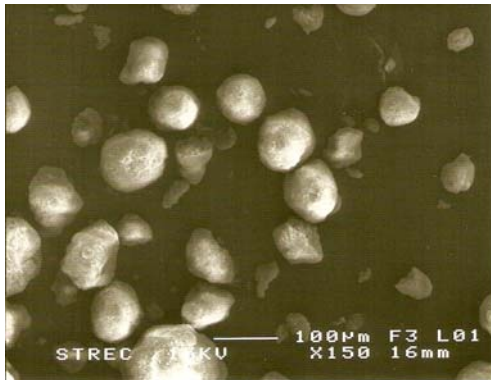
ภาพที่ 2 เติดยภาพทางความร้อนจากเครื่อง TGA
ของซิลิกาปรับปรุงผิวด้วย (ก) Isoprene (ข)
Isoprene และ 1%DVB (ค) Isoprene และ
3%DVB (ง) Isoprene และ 5%DVB ใน
ระบบแกมมา



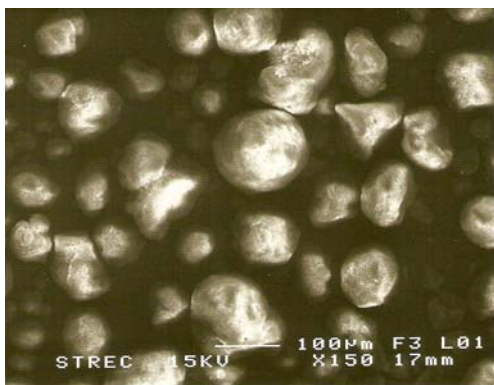
(ก)



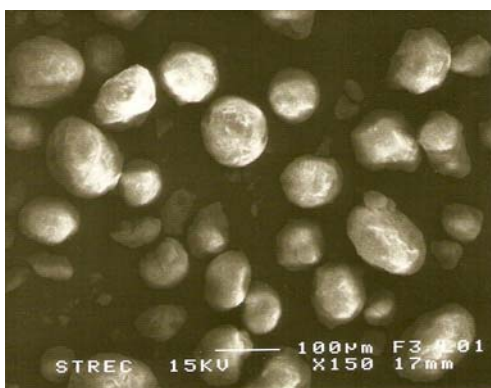
(ข)



(ก)



(ข)



(ค)

ภาพที่ 3 สัณฐานวิทยาของ (ก) ซิลิกาที่ไม่ปรับปรุงผิว (ข) ซิลิกาที่ปรับปรุงผิวด้วย Isoprene (ค) ซิลิกาที่ปรับปรุงผิวด้วย Isoprene และ 1%DVB (ง) ซิลิกาที่ปรับปรุงผิวด้วย Isoprene และ 3%DVB ซิลิกา (จ) ที่ปรับปรุงผิวด้วย Isoprene และ 5%DVB ในระบบแกมมา

บทสรุป

ในการศึกษาการสร้างนาโนฟิล์มของ polyisoprene ที่ใช้ DVB เป็นสารเชื่อมขวางเคลือบบนผิวซิลิกาโดยใช้รังสีแกมมาในกระบวนการ Admicellar Polymerization สามารถทำได้ซึ่งมีการสร้างฟิล์มนาโนของ polyisoprene และสารเชื่อมขวาง DVB เคลือบบนผิวซิลิกาเกิดขึ้น จากการวิเคราะห์ FT-IR ปรากฏลักษณะเฉพาะพันธะคาร์บอนและหมู่เมทิลที่ตำแหน่ง 1600 cm^{-1} และ $2700-2900\text{ cm}^{-1}$ ของ polyisoprene ตามลำดับ ส่วนที่ตำแหน่ง 1476 cm^{-1} และที่ตำแหน่ง 2300 cm^{-1} ปรากฏ peak ที่เล็กมากของ benzene ที่กำเนิดจาก vinyl ของสารเชื่อมขวาง DVB และซิลิกาที่ถูกเคลือบด้วย polyisoprene และสารเชื่อมขวาง DVB ถูกวิเคราะห์ด้วย TGA และ SEM ซึ่ง TGA แสดงการสลาย polyisoprene ที่อุณหภูมิ $350-500^{\circ}\text{C}$ และ DVB ที่อุณหภูมิ 600°C ขณะที่ผลวิเคราะห์ SEM แสดงผลการเคลือบ polyisoprene และสารเชื่อมขวาง DVB บนผิวซิลิกา และการปรับปรุงผิวซิลิกาที่เปอร์เซ็นต์ต่างๆ ของสารเชื่อมขวาง DVB พบว่าเปอร์เซ็นต์ฟิล์มที่ได้ลดน้อยลง

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนเงินทุนจากสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ โครงการทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย (TGIST) รหัสผู้รับทุน TG-55-21-51-040M สำหรับ นางสาวพรรัตน์ สนิทนนท์ และได้รับทุนอุดหนุนบางส่วนจากทุนสนับสนุนศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ ปี 2549 รหัสทุน NN-B-22-m36-22-49-53

เอกสารอ้างอิง

- แม่น อมรสิทธิ์ และคณะ. 2552. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. กรุงเทพฯ : ชวนพิมพ์ 50.
- นริศรา อยู่ประเสริฐ. 2551. การก่อเกิดฟิล์มนาโนของพอลิไอโซพรีนบนผิวซิลิกาโดยใช้รังสีแกมมาเหนี่ยวนำให้เกิดแอตโมเซลล์าร์พอลิเมอร์ไรเซชัน. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิตสาขาวิชา วิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ.
- Buathong, S., Pongprayoon, T., and Suwanmala, P. 2005. Modification of silica surface by gamma ray induced Admicellar Polymerization. 31st Congress on Science and Technology of Thailand.
- Chaudhari, C.V., Bhardwaj, Y.K., Sabharwal, S. 2006. Radiation grafting of methyl methacrylate on radiation crosslinked natural rubber film. 267(1):113–119.
- Iconomopoulou, S.M., Andreopoulou, A.K., Soto, A., Kallitsis, J.K., and Voyiatzis, G.A. 2005. Incorporation of low molecular weight biocides into polystyrene-divinylbenzene beads with controlled release characteristics. Journal of Controlled Release. 102: 223-233.
- Jaisuetong, T., Pongprayoon, T., and Suwanmala, P. 2005. Microwave Radiation Induced Admicellar Polymerization of Polyisoprene for silica surface modification. 31st Congress on Science and Technology of Thailand at Suranaree University of Technology. 31:1-3.
- Nummeechai, S., Suwanmala, P., Hemvichian, K., and Pongprayoon, T. 2008. Ultrathin film Formation by Gamma-ray Induced Polymerization in Surfactant Template on Solid Surface. Advances in Science and Technology. 54:270-280.
- Rungruang, P., Grady, B. P., and Supaphol, P. 2006. Surface-modified calcium carbonate Particle by admicellar polymerization to be used as filler for isotactic polypropylene. Colloids and Surfaces A. 275: 114–125.
- Wang, S., Russo, T., and Qiao, G.G., et al. 2006. Admicellar Polymerization of styrene with divinyl benzene on alumina particles: the synthesis of white reinforcing fillers. J Mater science. 41: 7474-7482.