

# Effect of Nanosilica Type on Properties of Polyethylene Terephthalate/Silica Nanocomposite

Mazeyar Parvinzadeh Gashti<sup>1\*</sup>, Siamak Moradian<sup>2</sup>, Abosaeed Rashidi<sup>3</sup>, and  
Mohamad-Esmail Yazdanshenas<sup>4</sup>

1. Department of Textile Engineering, Faculty of Engineering, Azad University, Shahre Rey Branch,  
P.O. Box: 18155-144, Tehran, Iran
2. Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology,  
P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran
3. Department of Textile Engineering, Islamic Azad University, Science and Research Branch,  
P.O. Box: 14515-775, Tehran, Iran
4. Department of Textile Engineering, Islamic Azad University, Yazd Branch, P.O. Box: 115, Yazd, Iran

Received 12 February 2012, accepted 25 July 2012

## ABSTRACT

This research is carried out to study some properties of polyethylene terephthalate (PET) as one of the most important synthetic polymers used in textile industry. PET based nanocomposites containing three differently modified silica particles were prepared by melt compounding. The influence of type and amount of nanosilica on various properties of nanocomposite was studied by Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, contact angle determination, optical microscopy, differential scanning calorimetry, thermal gravimetry analyzer and dynamic mechanical thermal analyzer. ATR results indicated that the interactions of hydrophilic nanosilica mainly occur at the surface of nanocomposites. SEM was used to confirm the presence of silica on the surface of nanocomposites and it showed that surface properties depend on hydrophilicity of nanosilica. Studies on surface tension of nanocomposites showed that modified nanosilica particles have higher tendency to remain in bulk polymer as compared with unmodified one. Optical microscopy images from nanocomposites-containing silica illustrated the increment of the number of spherulites in the PET matrix with increases in silica percentage which were dependent on nano-silica type and content. Differential scanning calorimetry results of the nanocomposites showed a slight drop in the melting temperature compared to pure PET. The results obtained from thermal stability test showed that any improvement in thermal stability depends on the type of silica and dispersion of particles in polyethylene terephthalate. Moreover, the extent of interactions between nanosilica particles and polyethylene terephthalate chains affects on thermal stability of the composite.

### Keywords:

nanocomposite,  
polyethylene terephthalate,  
hydrophilic nanosilica,  
hydrophobic nanosilica,  
thermal properties

(\*)To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: mparvinzadeh@gmail.com

# اثر نوع نانوسیلیس بر خواص نانوکامپوزیت پلی اتیلن ترفتالات - سیلیس

مازیار پروین زاده گشتی<sup>۱\*</sup>، سیامک مرادیان<sup>۲</sup>، ابوسعید رشیدی<sup>۳</sup>، محمد اسماعیل یزدان شناس<sup>۴</sup>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،  
سال بیست و پنجم، شماره ۳،  
صفحه ۲۱۹-۲۰۳، ۱۳۹۱  
ISSN: 1016-3255  
Online ISSN: 2008-0883

۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرری، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی نساجی، صندوق پستی ۱۴۴-۱۸۱۵۵

۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۳- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی نساجی،

صندوق پستی ۷۷۵-۱۴۵۱۵

۴- یزد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۱۱۵

دریافت: ۹۰/۱۱/۲۳، پذیرش: ۹۱/۵/۴

## چکیده

در این پژوهش، برخی از خواص نانوکامپوزیت پلی اتیلن ترفتالات به عنوان یکی از مهم ترین پلیمرهای مصنوعی مورد استفاده در صنعت نساجی مطالعه شده است. نانوکامپوزیت های بر پایه پلی اتیلن ترفتالات حاوی سه نوع ذرات سیلیس اصلاح شده به روش مخلوط مذاب تهیه شدند. اثر نوع و مقدار نانوسیلیس بر خواص مختلف نانوکامپوزیت با روش های طیفسنجی زیرقرمز، میکروسکوپی الکترونی پویشی، اندازه گیری زاویه تماس، میکروسکوپی نوری، گرماسنجی پویشی تفاضلی، آزمون تجزیه گرمایی و دینامیکی گرمای مکانیکی بررسی شده است. نتایج طیفسنجی ATR نشان داد، برهمکنش های بین ذرات نانوسیلیس آب دوست عمدتاً در سطح نانوکامپوزیت ها ایجاد می شوند. آزمون میکروسکوپی الکترونی برای بررسی وجود سیلیس در سطح کامپوزیت ها انجام شد که نشان داد خواص سطح بستگی به درجه آب دوستی سیلیس استفاده شده دارد. بررسی انرژی سطحی نانوکامپوزیت ها نشان داد، نانوذرات سیلیس اصلاح شده تمایل بیشتری به باقی ماندن در بستر پلیمر در مقایسه با نوع اصلاح نشده نشان می دهند. تصاویر میکروسکوپ نوری از نانوکامپوزیت های حاوی سیلیس نشان دهنده افزایش تعداد گویچه ها در بستر پلی اتیلن ترفتالات با افزایش درصد سیلیس است. گرماسنجی پویشی تفاضلی از نانوکامپوزیت های تهیه شده کاهش کمی در دمای ذوب را در مقایسه با پلی اتیلن ترفتالات خالص نشان می دهد. نتایج آزمون مقاومت گرمایی حاکی از آن است، بهبود در مقاومت گرمایی پلی اتیلن ترفتالات بستگی به نوع سیلیس به کار رفته و مقدار پراکنش ذرات در بستر پلی اتیلن ترفتالات دارد. مقدار برهمکنش بین ذرات نانوسیلیس و زنجیرهای پلی اتیلن ترفتالات در افزایش مقاومت کامپوزیت در برابر گرما مؤثر است.

## واژه های کلیدی

نانوکامپوزیت،  
پلی اتیلن ترفتالات،  
نانوسیلیس آب دوست،  
نانوسیلیس آب گریز،  
خواص گرمایی

## مقدمه

نانوکامپوزیت‌های پلیمری دسته‌ای از موادی هستند که در آنها نانوذرات معدنی با ساختار صفحه‌ای یا کروی در بستر پلیمر پراکنده شده‌اند. در مقایسه با پلیمرهای خالص، نانوکامپوزیت‌های پلیمری خواص فیزیکی و مکانیکی متفاوتی شامل مدول، استحکام، سختی، آتشگیری، ثبات ابعادی، رسانایی الکتریکی، مقاومت گرمایی، جذب رطوبت و رنگ‌پذیری با توجه به نوع و مقدار نانوذرات به کار رفته دارند [۶-۱]. فرایند تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری در مقایسه با پلیمر خالص متفاوت است، به این دلیل که نانوذرات به کار رفته تمایل زیادی به تجمع در بستر پلیمر دارند. برای رفع این مشکل از روش‌های سل - ژل، پلیمرشدن در محل و پلیمرشدن مذاب استفاده می‌شود که روش سوم از متداول‌ترین روش‌ها برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری است [۷-۱۰].

پلی اتیلن ترفتالات پلیمری نیمه بلوری است و کامپوزیت‌های آن به طور گسترده در بسته‌بندی، ساخت و ساز، قطعات خودرو، تجهیزات برقی و صنعت نساجی کاربرد دارد. تلاش‌های زیادی برای بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی پلی اتیلن ترفتالات با رد فرایند مخلوط کردن آن با نانوخاک رس برای تهیه نانوکامپوزیت انجام شده است [۱۸-۱۰]. بدین منظور، سایر پژوهش‌ها از ترکیب انواع پلی استر با نانوذرات سیلیس با استفاده از روش‌های مذاب انجام شده است [۲۷-۱۹].

ذرات سیلیکا با اندازه ذرات بسیار کوچک و سطح تماس زیاد کاربرد فراوانی در صنایع پلیمری و روکش‌های سطح دارند. سطح این ذرات دارای سه گروه شیمیایی هیدروکسی، هیدروژن متصل به گروه‌های هیدروکسی و گروه‌های سیلوکسان است. بنابراین ذرات مزبور آب دوست‌اند، اگرچه گروه‌های سیلوکسان به تنهایی آب‌گریزند. امکان آب‌گریز کردن سطح ذرات سیلیکا با استفاده از مواد آب‌گریز مانند پلی دی متیل سیلوکسان، دی متیل دی کلروسیلان و هگزامتیل دی سیلان وجود دارد [۲۸].

پژوهش‌های زیادی درباره کاربرد ذرات سیلیکا به شکل مخلوط با پلیمرهای مختلف انجام شده است، ولی تعداد کمی از آنها به مخلوط پلی اتیلن ترفتالات و سیلیکا اختصاص دارد [۴۳-۲۷، ۲۹-۱۹]. پژوهشگران دریافته‌اند، ذرات سیلیکا می‌تواند مقدار استحکام، سختی، مدول، بلورینگی، گرانروی، مقاومت در برابر خزش و چسبندگی درون ساختاری را در پلی اتیلن، پلی پروپیلن و الاستومرهای گرماترم با توجه به خواص سطحی ذرات نانوسیلیس بهبود دهد [۳۹-۳۵، ۳۷-۳۱، ۲۹]. افزودن ذرات نانوسیلیس در بستر نایلون‌های ۶ و ۶،۶ می‌تواند ضریب اصطکاک، مقاومت پوششی و سختی را در نانوکامپوزیت

افزایش دهد [۴۰، ۳۲]. برهم‌کنش ذرات سیلیکا با پلی وینیل الکل به تغییرات pH بستگی دارد و بر خواص نهایی نانوکامپوزیت و پراکنش نانوسیلیکا در بستر پلیمر اثرگذار است [۳۶، ۳۰].

در برخی از پژوهش‌های انجام شده درباره نانوکامپوزیت پلی اتیلن ترفتالات و سیلیکا نشان داده است که ذرات سیلیس به عنوان مواد هسته‌گذار عمل نمی‌کنند و اثر کمی بر درجه بلورینگی پلیمر دارند، درحالی که می‌توانند در تشکیل بلور در پلیمر تأخیر ایجاد کنند [۲۷، ۲۵، ۲۲، ۲۱]. در برخی از منابع، علاوه بر اشاره به قابلیت هسته‌گذاری نانوسیلیس، مدول، استحکام، پایداری گرمایی و آرایش‌یافتگی منطقه آرایش‌نیافته در نانوکامپوزیت پلی استر سیلیس بیشتر از پلی استر خالص است. درحالی که جمع‌شدگی گرمایی و تحرک زنجیرها کمتر از پلی استر خالص است که پارامتر مهمی برای بهبود پایداری ابعادی الیاف است [۳۲-۲۵، ۲۷-۲۲]. پژوهشگران نشان دادند، ذرات نانوسیلیس آب‌گریز مقاومت کششی پلی استر را افزایش می‌دهند، درحالی که ذرات آب دوست سیلیس مقاومت در برابر برش و خواص رئولوژیکی پلیمر را بهبود می‌بخشند [۱۹]. خواص سطحی ذرات نانوسیلیس و شرایط مذاب نقش مهمی در نحوه پراکنش ذرات نانوسیلیس در پلی استر دارد [۲۶]. Chen و همکاران نشان دادند، ذرات آب دوست سیلیس تمایل بیشتری به مهاجرت به سطح تماس بین دو پلیمر پلی استر و پلی یورتان در نانوکامپوزیت سه جزئی پلی استر پلی یورتان نانوسیلیس دارند [۴۴]. با توجه به اینکه نانوسیلیس با ابعاد و خواص سطحی مختلف در دسترس است و تاکنون پژوهشی درباره استفاده از انواع آن در مخلوط با پلی اتیلن ترفتالات برای بررسی خواص فیزیکی انجام نشده است، بنابراین مطالعه اثر نوع نانوسیلیس بر خواص این پلیمر ضروری به نظر می‌رسد.

روش جدیدی که در این پژوهش ارائه می‌شود، بر استفاده از سه نوع پرکننده نانوسیلیس (دو نوع آب دوست و یک نوع آب‌گریز) در ساختار کامپوزیت پلی اتیلن ترفتالات متمرکز است که می‌تواند خواص فیزیکی آن را تغییر دهد. بنابراین، اثر نوع ذرات سیلیس آب دوست و آب‌گریز بر خواص سطحی و گرمایی پلی اتیلن ترفتالات بررسی شده است.

## تجربی

### مواد

گرانول پلی اتیلن ترفتالات نوع الیاف از شرکت پتروشیمی تندگویان تهیه شد. این گرانول دارای گرانروی ذاتی (IV) ۰/۶ تا ۰/۶۶، مقدار

جدول ۱- خواص نانوسیلیس های استفاده شده در این پژوهش.

ایروسیل R972	ایروسیل TT600	ایروسیل 200 الف	نوع نانوسیلیس خواص
۱۱۰±۲۰	۲۰۰±۵۰	۲۰۰±۲۵	سطح تماس BET (m <sup>2</sup> /g)
۱۶	۴۰	۱۲	اندازه ذرات (nm)
≤۲	≤۲/۵	≤۱	کاهش وزن در احتراق (%)
۳/۶-۵/۵	۳/۶-۴/۵	۳/۷-۴/۷	pH در ۰.۴٪ از محلول
در حدود ۵۰	در حدود ۶۰	در حدود ۵۰	چگالی (g/cm <sup>3</sup> )
≤۰/۵	≤۲/۵	≤۱/۵	رطوبت (%)
≥۹۹/۸	≥۹۹/۸	≥۹۹/۸	خلوص (درصد نانوسیلیس)
۰/۷-۱/۳	-	-	مقدار کربن (%)
<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵	مقدار Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
<۰/۰۳	<۰/۰۳	<۰/۰۳	مقدار Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
<۰/۰۳	<۰/۰۳	<۰/۰۳	مقدار TiO <sub>2</sub> (%)
<۰/۰۲۵	<۰/۰۲۵	<۰/۰۲۵	مقدار HCl (%)
<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵	مقدار ناخالصی (%)

(الف) آب دوست ۱، (ب) آب دوست ۲ و (ج) آب گریز.

### روش ها

گرانول پلی اتیلن ترفتالات و ذرات نانوسیلیس هریک به طور جداگانه در گرم خانه به مدت ۲۴ h در ۱۱۰°C خشک شدند. سه غلظت متفاوت شامل ۱، ۳ و ۵٪ از نانوسیلیس ها نسبت به وزن پلی اتیلن ترفتالات خالص برای تهیه نانوکامپوزیت های پلی اتیلن ترفتالات - سیلیس استفاده شد. برای ایجاد گرانیروی مناسب در مخلوط ها، دمای ذوب در ۲۵۵°C تنظیم شد. با توجه به ظرفیت دستگاه، وزن کلی هر مخلوط ۴۰ g بوده است. سپس، نمونه ها در فشار ۴۰۰۰۰ Psi به فیلم تبدیل شدند. دمای صفحات بالا و پایین دستگاه پرس در ۲۶۰°C تنظیم شد. ضخامت تمام فیلم های تهیه شده در حدود ۱۴ μm بود. برای بررسی تغییرات شیمیایی طیف های ATR نمونه ها نرمال شده و سپس از طیف پلی استر خالص کسر شدند. پیش از تصویربرداری میکروسکوپی عمل روکش دادن سطح فیلم ها با تبخیر عنصر طلا در خلأ انجام شد. سپس، عکس برداری از فیلم ها با میکروسکوپ در خلأ انجام شد. برای محاسبه انرژی سطحی از روش Owens-Wendt استفاده شد. این نظریه چسبندگی بین جامدات و مایعات را از راه انرژی های آزاد سطح قطبی (γ<sup>p</sup>) و غیر قطبی (γ<sup>d</sup>) بیان می کند. آب و دی پدومتان برای اندازه گیری انرژی های سطحی استفاده شدند و آزمون در ۲۳°C و ۶۵٪ رطوبت نسبی انجام شد. میانگین زاویه های تماس در ۶ نقطه مختلف در فیلم ها محاسبه شد و انحراف معیار

L\* بیشتر از ۹۰ و b\* کمتر از ۴/۲، تعداد گروه های انتهایی کربوکسیل ۳۰ mmol/kg، مقدار آب ۰/۲۵٪ و مقدار تیتانیوم دی اکسید ۰/۰۳ تا ۰/۴ درصد است.

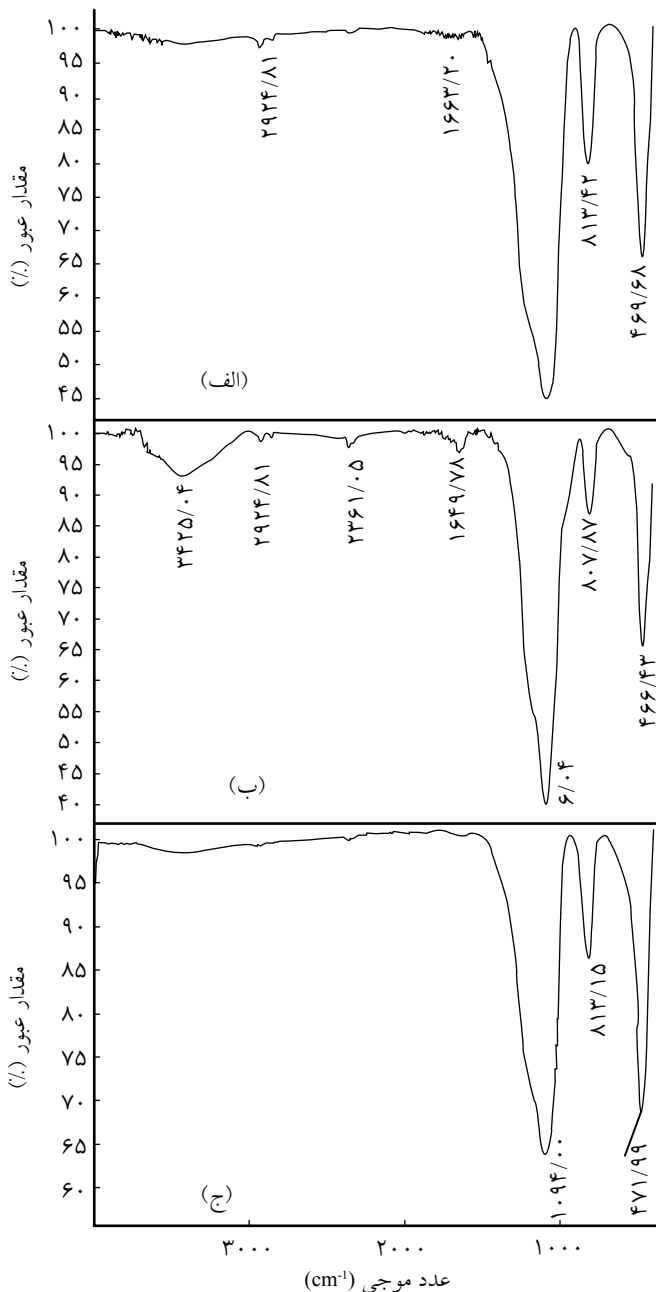
سه نوع نانوسیلیس برای اختلاط با پلی اتیلن ترفتالات با نام های تجاری ایروسیل 200، ایروسیل TT600 و ایروسیل R972 تولیدی شرکت Degussa آلمان استفاده شده است. ایروسیل 200 و ایروسیل TT600 از نوع آب دوست اند که خواص آب دوستی آنها به دلیل وجود گروه های هیدروکسیل یا سیلانول در سطح ذرات است. ایروسیل R972 آب گریز است و در اثر عمل آوری ذرات سیلیس آب دوست با دی متیل دی کلروسیلان آب گریز شده است. این ذرات به شکل کروی بوده و بدون تخلخل اند. خواص مهم پودرهای سیلیس استفاده شده در جدول ۱ آمده است.

### دستگاه ها

مخلوط کن داخلی گرمایی Brabender PL 2000 Plasticorder ساخت کشور آلمان برای تهیه مخلوط های پلیمری به کار گرفته شد. برای تهیه فیلم های نانوکامپوزیتی از پرس آزمایشگاهی استفاده شد. ساختار سطحی نانوکامپوزیت ها و نوع برهم کنش افزودنی ها و پلی اتیلن ترفتالات با استفاده از طیف نورسنج Thermo Nicolet NEXUS 870 FTIR ساخت شرکت Nicolet Instrument آمریکا متصل به نرم افزار تجزیه و تحلیل بررسی شد. دستگاه مجهز به قطعه ای (ATR) برای بررسی سطح نمونه هاست. میکروسکوپ الکترونی پویشی LEO 440i با بزرگ نمایی ۳۰۰,۰۰۰ برابر و دقت ۳/۵ nm به کار گرفته شد. برای تخمین مقدار انرژی سطحی نانوکامپوزیت ها در دمای محیط از دستگاه اندازه گیری زاویه تماس Kruss G10 ساخت کشور آلمان استفاده شد. نحوه عبور نور یا کدری در نانوکامپوزیت های تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ نوری Projectina 4014 تحت نور قطبیده انجام شد. مقدار بزرگ نمایی نمونه ها با استفاده از دوربین CCD برابر با ۵۰۰۰ μm بود.

خواص گرمایی پلیمر خالص و نانوکامپوزیت های تهیه شده با استفاده از دستگاه Perkin Elmer متصل به نرم افزار Pyris 6 model بررسی شد. برای بررسی تجزیه گرمایی نمونه های نانوکامپوزیتی با این دستگاه از نرم افزار Pyris diamond SII استفاده شد. مقدار مدول کششی و مدول اتلاف تحت گرما در نمونه ها با استفاده از دستگاه DMA-Triton Tritec 2000 ساخت شرکت Netzsch اندازه گیری شد. برای ریسندگی الیاف از دستگاه ریسندگی آزمایشگاهی LME ساخت شرکت Dynisco آمریکا استفاده شد. خواص مکانیکی الیاف با دستگاه استحکام سنج Elima ساخت ایران بررسی شد.

که پس از اصلاح ساختار آب دوست نانوسیلیس آن را به ساختار آب گریز تغییر داده و شدت گروه های هیدروکسیل را کاهش داده است. به علاوه، ارتعاش پهن در  $3425 \text{ cm}^{-1}$  می تواند به گروه های هیدروکسیل سطحی و مولکول های آب پیوندی در سطح نانوسیلیس آب دوست ۲ نسبت داده شود. وجود این پیک پهن در پودر نانوسیلیس ۲ آب دوستی بیشتر را در مقایسه با پودر نانوسیلیس ۱ مشخص می کند.



شکل ۱- طیف زیرقرمز پودر نانوسیلیس های استفاده شده: (الف) آب دوست ۱، (ب) آب دوست ۲ و (ج) آب گریز.

داده ها تا ۲ درجه متغیر بود. برای بررسی خواص گرمایی نمونه ها تحت گاز نیتروژن از ۳۰ تا  $300^\circ\text{C}$  با سرعت گرمادهی  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  گرما داده شدند. برای بررسی آثار نانوسیلیس بر درجه بلورینگی بستر پلی اتیلن ترفتالات ( $X_c$ )، مقادیر نرمال شده  $X_c$  در نمونه ها طبق معادله (۱) محاسبه شد [۱۵-۲۰]:

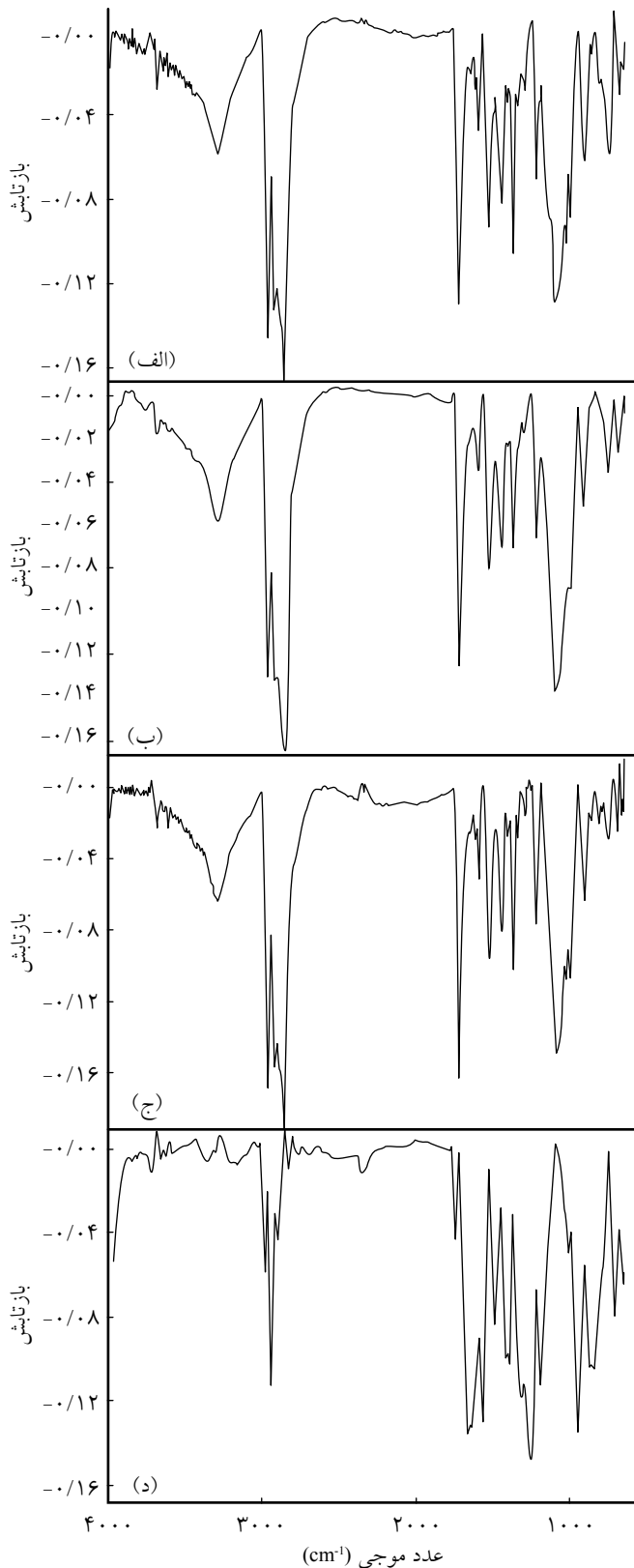
$$X_c = (\Delta H_m / \Delta H_m^0) \times 100 \quad (1)$$

که  $\Delta H_m^0$  آنتالپی ذوب نمونه ۱۰۰٪ بلوری پلی اتیلن ترفتالات  $\Delta H_m^0 = 105/97 \text{ J/g}$  و  $\Delta H_m$  آنتالپی ذوب نمونه های مورد آزمون است. برای تجزیه گرمایی ۵ mg از نمونه ها تحت گاز نیتروژن با سرعت  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  گرما داده شدند. دمای شروع عملیات از دمای محیط تا  $600^\circ\text{C}$  بود. برای بررسی مدول کششی و مدول اتلاف، سرعت گرمادهی نمونه ها  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  و بسامد عملیات در ۱ Hz ثابت نگه داشته شد. دمای شروع عملیات از  $100^\circ\text{C}$  تا  $200^\circ\text{C}$  متغیر بود. برای انجام آزمون مکانیکی از مخلوط های نانوکامپوزیت ها الیاف تهیه شد و مورد آزمون استحکام سنجی قرار گرفت. سرعت روتور دستگاه ریسندگی ۱۵ rpm و سرعت غلتک جمع کننده الیاف ۱۶۰ rpm تنظیم شد. پیش از ریسندگی، نمونه ها در گرم خانه در  $80^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ h قرار داده شدند و نمونه ها با غلظت های مشابه نانوسیلیس ها در فیلم های پلیمری ریسیده شدند. برای استحکام سنجی الیاف، فاصله فک ها ۵ cm و سرعت حرکت فک ها  $0.75 \text{ cm}/\text{min}$  تنظیم شد. برای بررسی استحکام هر نوع لیف، میانگین مقادیر کششی از ۵ نمونه به دست آمد. تمام اندازه گیری ها ۵ مرتبه تکرار شد و ضریب تغییرات کمتر از ۵٪ در تمام نمونه هاست.

## نتایج و بحث

### طیف سنجی زیرقرمز

طیف زیرقرمز دو نوع پودر نانوسیلیس آب دوست و یک نوع نانوسیلیس آب گریز که در این پژوهش استفاده شدند، در شکل ۱ نشان داده شده است. وجود پیوندهای Si-O-Si (گروه های سیلوکسان) در ذرات نانوسیلیس با ارتعاش خمشی قوی در محدوده  $1200-1000 \text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش های کششی در عدد های موجی  $813 \text{ cm}^{-1}$  و  $807 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شود. واضح است، شدت گروه های سیلوکسان در نانوسیلیس آب گریز کمتر از نوع آب دوست است. این کاهش به دلیل قرارگیری گروه های متیل در ساختار نانوسیلیس آب گریز است



شکل ۲- طیف ATR: (الف) پلی اتیلن ترفتالات خالص و نانوکامپوزیت های پلی اتیلن ترفتالات تهیه شده با ۵٪ نانوسیلیس های (ب) آب دوست ۱، (ج) آب دوست ۲ و (د) آب گریز.

برهم کنش های ممکن در سطح نانوکامپوزیت های پلی اتیلن ترفتالات، با طیف ATR مطالعه شد. شکل ۲ طیف های ATR پلی اتیلن ترفتالات خالص و نانوکامپوزیت های پلی اتیلن ترفتالات - سیلیس را نشان می دهد. در پلی اتیلن ترفتالات خالص، پیک په‌ن در  $3400\text{ cm}^{-1}$  -  $3200\text{ cm}^{-1}$ ، پیک قوی در محدوده  $3200\text{ cm}^{-1}$  -  $3000\text{ cm}^{-1}$  و پیک های در محدوده عددهای موجی  $1800\text{ cm}^{-1}$  -  $1600\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به پیوندهای بین مولکولی  $\text{CH}_2$ ،  $\text{O-H}$  کششی نامتقارن و  $\text{C=C}$  یا ارتعاشات خمشی  $\text{C=O}$  است.

در طیف زیرقرمز نانوکامپوزیت های آب دوست، پیک ارتعاش کششی  $\text{O-H}$  کمی په‌ن تر شده است که ناشی از پیوندهای هیدروژنی است. این په‌ن تر شدن در محدوده  $3400\text{ cm}^{-1}$  -  $3200\text{ cm}^{-1}$  برای ذرات آب دوست نانوسیلیس مخلوط شده در بستر پلی استر دیده شده است که این روند در نانوکامپوزیت آب گریز دیده نمی شود. سایر پیک های تیز در محدوده های  $1600\text{ cm}^{-1}$  -  $1400\text{ cm}^{-1}$  و  $1250\text{ cm}^{-1}$  -  $950\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات خمشی  $\text{C=C}$  و خمشی صفحه  $\text{C-H}$  در حلقه های بنزنی نسبت داده می شود. شکل ۲- ب و ج نشان می دهد، شدت ارتعاشات پیوندهای بین مولکولی  $\text{O-H}$  و خمشی  $\text{CH}_2$  پس از افزودن ذرات آب دوست نانوسیلیس به بستر پلی استر افزایش یافته است. افزایش در شدت پیک ها در محدوده  $1200\text{ cm}^{-1}$  -  $1000\text{ cm}^{-1}$  مربوط به برهم کنش های پیوندهای  $\text{Si-O-C}$  در کامپوزیت های پلی اتیلن ترفتالات نانوسیلیس آب دوست است [۴۵-۴۸].

همان طور که در شکل ۲-د مشاهده می شود، پیک په‌ن مربوط به پیوند  $\text{O-H}$  حذف شده است که ممکن است، ناشی از برهم کنش یکنواخت ذرات نانوسیلیس آب گریز با پلی اتیلن ترفتالات باشد که از مهاجرت ذرات سیلیس به سطح نانوکامپوزیت ممانعت کرده است. از طیف های ATR می توان نتیجه گرفت، برهم کنش ذرات نانوسیلیس آب دوست با زنجیرهای پلی اتیلن ترفتالات به نحوی است که این ذرات در سطح کامپوزیت قرار می گیرند و پراکنش یکنواختی در ماتریس پلی اتیلن ترفتالات ندارند. این درحالی است که ذرات آب گریز نانوسیلیس سازگاری بیشتری با زنجیرهای پلی اتیلن ترفتالات دارند و پراکنش یکنواخت تری در بستر پلی اتیلن ترفتالات دارند.

### بررسی سطح نانوکامپوزیت ها با میکروسکوپ الکترونی

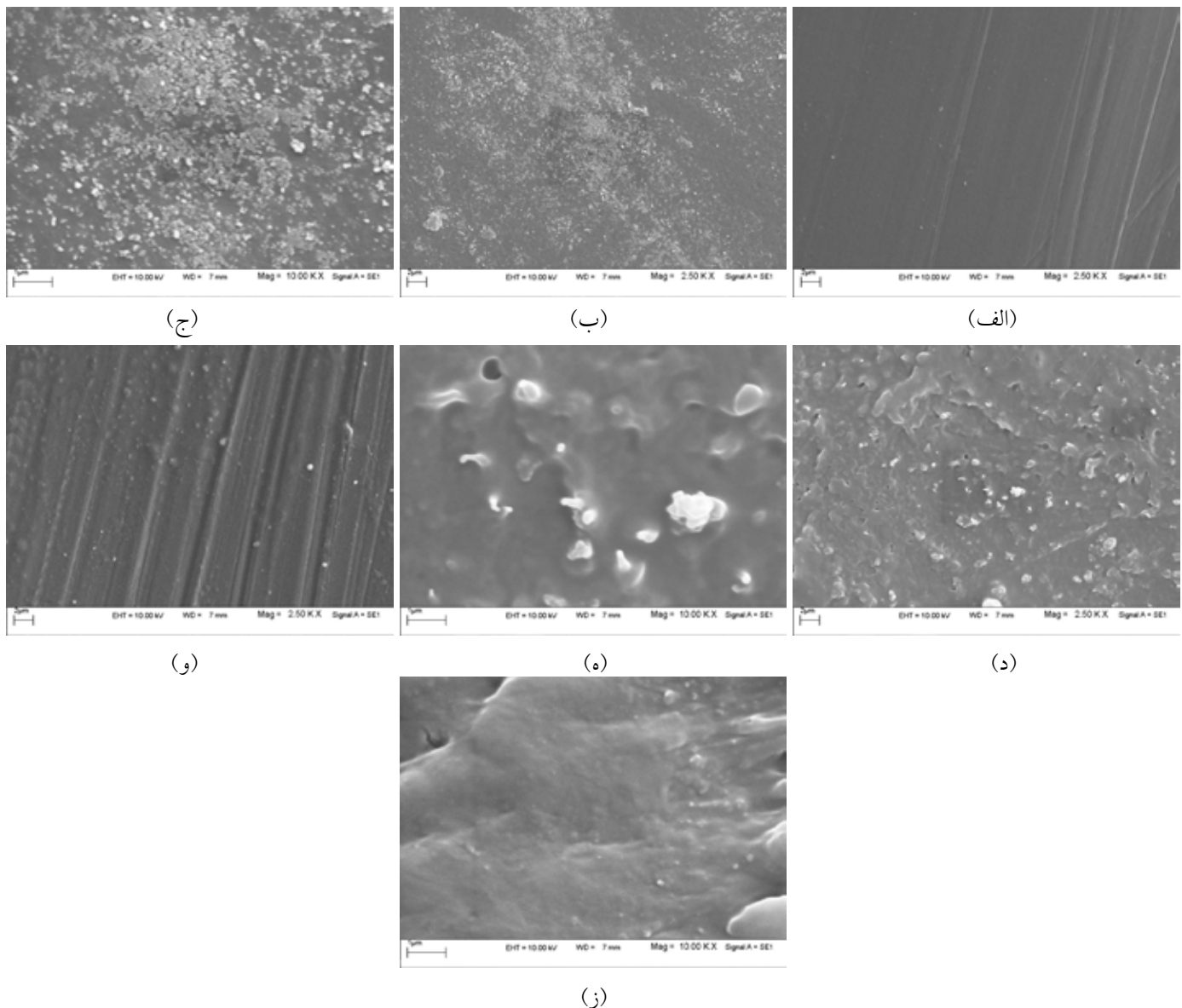
شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح فیلم پلی اتیلن ترفتالات خالص و نانوکامپوزیت های پلی اتیلن ترفتالات - سیلیس را نشان می دهد. دیده می شود، برخلاف فیلم های پلی اتیلن ترفتالات خالص و پلی اتیلن ترفتالات - سیلیس آب گریز با سطحی نسبتاً یکنواخت، در سطح نانوکامپوزیت های پلی اتیلن ترفتالات - سیلیس

### بررسی زاویه تماس با حلال‌های مختلف و انرژی سطحی در نانوکامپوزیت‌های تهیه شده

از دو حلال دی‌ویدمتان و آب برای بررسی مقدار انرژی سطحی نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن ترفتالات - سیلیس استفاده شد. مقادیر کشش سطحی و انرژی آزاد سطح قطبی ( $\gamma^p$ ) و غیرقطبی ( $\gamma^d$ ) این حلال‌ها در جدول ۲ آمده است. تغییرات انرژی سطحی نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن ترفتالات - سیلیس با روش Owens-Wendt نیز در جدول ۳ آمده است.

خواص سطحی نانوکامپوزیت‌های سیلیس نشان می‌دهد، ذرات

آب‌دوست ذرات سیلیس به تجمع تمایل دارند که با نتایج حاصل از آزمون ATR مطابقت دارد. این نتیجه نشان می‌دهد، نانوسیلیس آب‌گریز تجمع کمتری در سطح دارد و عمدتاً در بستر پلی‌استر قرار می‌گیرد. درحالی‌که ذرات سیلیس آب‌دوست به علت انرژی سطحی زیاد به سطح آن مهاجرت کرده و تمایل به تجمع و جذب یکدیگر را به علت وجود گروه‌های آب‌دوست هیدروکسید دارند. این گروه‌ها می‌توانند با ایجاد پیوندهای هیدروژنی سبب ایجاد تجمع در سطح پلیمر شوند. این نتیجه در بررسی انرژی سطحی نمونه‌ها نیز تأیید شده است.



شکل ۳ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی از: (الف) پلی‌اتیلن ترفتالات خالص و نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن ترفتالات - سیلیس تهیه شده با ۵٪ نانوسیلیس (ب) و (ج) آب‌دوست ۱ با بزرگ‌نمایی ۲/۵ KX و ۱۰ KX، (د) و (ه) آب‌دوست ۲ با بزرگ‌نمایی ۲/۵ KX و ۱۰ KX و (و) و (ز) آب‌گریز با بزرگ‌نمایی ۲/۵ KX و ۱۰ KX (K=۱۰۰۰).

جدول ۲- کشش سطحی حلال‌های استفاده شده.

حلال در سطح	کشش سطحی (mN/m)	$\gamma^d$ (mN/m)	$\gamma^p$ (mN/m)
دی‌یدومتان	۵۰/۸	۵۰/۸	۰
آب	۷۲/۸	۲۱/۸	۵۱

پلی اتیلن ترفتالات، ذرات با انرژی سطحی زیاد و ابعاد بزرگ تر به طور یکنواخت در بستر پلی اتیلن ترفتالات پراکنده نمی‌شوند. در حالی که نانوذرات سیلیس اصلاح شده تمایل بیشتری به باقی ماندن در بستر پلیمر نشان می‌دهند. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی و طیف‌سنجی زیرقرمز، ذرات سیلیس آب‌دوست ۱ و ۲ در سطح نانوکامپوزیت پلی اتیلن ترفتالات تجمع کرده و زاویه تماس قطره آب کاهش یافته است. افزایش زاویه تماس قطره آب در نانوکامپوزیت آب‌گریز سیلیس به دلیل خاصیت آب‌گریزی سیلیس اصلاح شده با دی‌متیل دی‌کلروسیلان است [۵۳-۴۹].

### بررسی نانوکامپوزیت‌ها با میکروسکوپ نوری

شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ نوری از پلی اتیلن ترفتالات خالص و نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن ترفتالات - سیلیس را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، گویچه‌های تشکیل شده در پلی اتیلن ترفتالات خالص ابعادی بزرگ تا  $1000 \mu\text{m}$  دارند. در حالی که گویچه‌های تشکیل شده در نانوکامپوزیت‌های حاوی ۱٪ از نانوسیلیس توزیعی نسبتاً یکنواخت با اندازه بلورهای کوچک‌تر از پلی اتیلن ترفتالات خالص را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، در مقدار ۱٪ از ذرات امکان پراکندگی یکنواخت آنها در پلیمر وجود دارد، در حالی که با افزایش غلظت نانوسیلیس این امکان کاهش می‌یابد و ذرات فضای کمتری برای پراکنش یکنواخت در بستر پلیمر دارند. بنابراین امکان افزایش تجمع در غلظت ۵٪ از نانوسیلیس در پلی اتیلن ترفتالات وجود دارد. با نزدیک شدن ذرات به یکدیگر امکان ایجاد پیوندهای هیدروژنی نیز بین ذرات سیلیس در بستر پلی اتیلن ترفتالات افزایش می‌یابد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از پلیمرهای حاوی ۵٪ از ذرات به دست آمده بودند که این نتیجه را تأیید می‌کنند. با توجه به تصاویر میکروسکوپ نوری، در مقدار ۵٪ از هر دو نوع ذرات نانوسیلیس آب‌دوست، تجمع گسترده آنها در پلیمر

نانوسیلیس آب‌دوست ۱ و ۲ که در پلیمر مخلوط شده‌اند، میانگین زاویه تماس را برای دی‌یدومتان و آب کاهش دادند، در حالی که زاویه تماس آب برای نانوکامپوزیت پلی اتیلن ترفتالات - نانوسیلیس آب‌گریز افزایش یافت. همچنین، نانوسیلیس‌های آب‌دوست ۱ و ۲ مقدار کل انرژی آزاد سطح پلی‌استر را افزایش دادند.  $\gamma^d$  در نانوکامپوزیت پلی اتیلن ترفتالات - نانوسیلیس آب‌گریز در مقایسه با پلی اتیلن ترفتالات خالص و نانوکامپوزیت‌های سیلیس آب‌دوست افزایش بیشتری یافته است.

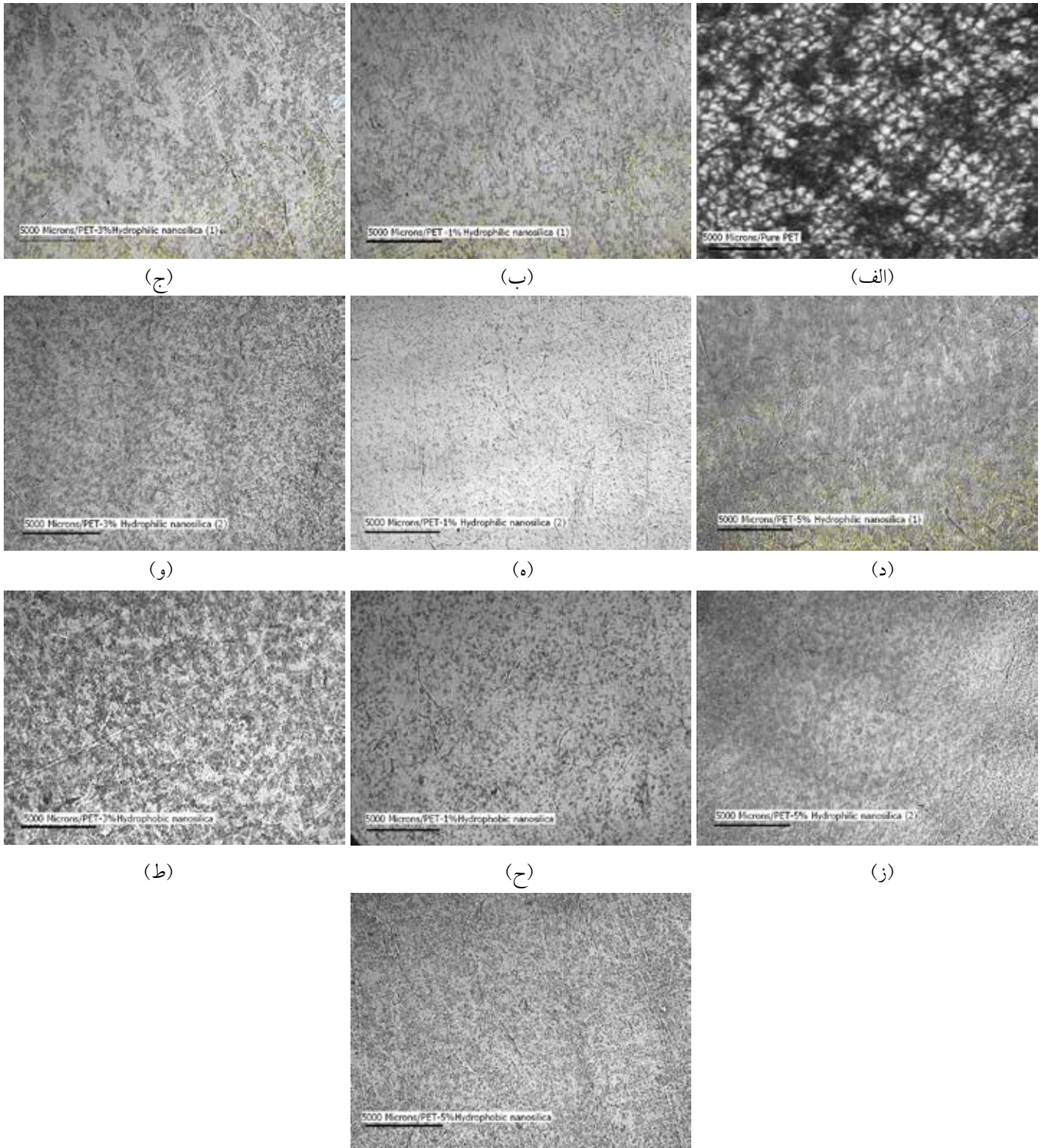
نانوسیلیس آب‌گریز در مقایسه با نانوسیلیس‌های آب‌دوست با یکنواختی بیشتری در بستر پلی اتیلن ترفتالات پراکنده شده است. این موضوع سبب تغییر آرایش یافتگی زنجیرهای پلیمر در نانوکامپوزیت شده و مقدار  $\gamma^d$  در نانوکامپوزیت افزایش یافته است. دلیل دیگر افزایش انرژی آزاد سطح غیرقطبی در پلیمر حاوی این نانوسیلیس می‌تواند به دلیل وجود گروه‌های آب‌گریز در سطح نانوسیلیس باشد که سبب افزایش این انرژی می‌شود.

همان‌طور که اشاره شد، نانوسیلیس آب‌گریز به کار رفته در این پژوهش با دی‌متیل دی‌کلروسیلان عمل‌آوری شده است. ذرات نانوسیلیس معمولاً دارای انرژی سطحی زیادی هستند. زیرا، حاوی گروه‌های هیدروکسیل زیادی در سطح است. جذب و دفع آب از ذرات سیلیس به غلظت و نوع گروه‌های فعال سطحی، سطح تماس ویژه، میانگین اندازه ذرات و نحوه آرایش یافتگی آنها در توده‌ها بستگی دارد. به دلیل محدود بودن تعداد گروه‌های انتهایی زنجیرهای

جدول ۳- تغییرات کشش سطحی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از روش Owens-Wendt (ضریب تغییرات پس از ۵ مرتبه تکرار برای هر نمونه کمتر از ۵٪ است).

$\gamma^t$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma^p$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )	میانگین زاویه تماس (°)		نمونه
			آب	دی‌یدومتان	
۳۴/۶۵	۲/۱۳	۳۲/۵۲	۸۹/۰	۵۳/۱	پلی اتیلن ترفتالات خالص
۳۵/۱۸	۲/۴۲	۳۲/۷۶	۸۷/۷	۵۲/۷	پلی اتیلن ترفتالات - ۵٪ نانوسیلیس آب‌دوست ۱
۳۶/۳۰	۲/۳۱	۳۳/۹۸	۸۷/۴	۵۰/۵	پلی اتیلن ترفتالات - ۵٪ نانوسیلیس آب‌دوست ۲
۳۸/۱۶	۰/۹۴	۳۷/۲۲	۹۱/۶	۴۴/۶	پلی اتیلن ترفتالات - ۵٪ نانوسیلیس آب‌گریز

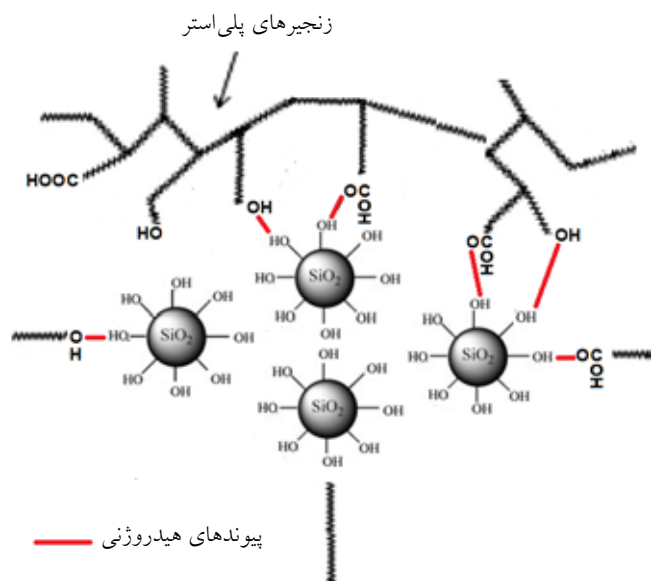




(ی)

شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ نوری با بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰ میکرون: (الف) پلی اتیلن ترفتالات خالص و نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با نانوسیلیس آب‌دوست ۱ (ب) ۱٪، (ج) ۳٪ و (د) ۵٪، با نانوسیلیس آب‌دوست ۲ (ه) ۱٪، (و) ۳٪، (ز) ۵٪ و با نانوسیلیس آب‌گریز (ح) ۱٪، (ط) ۳٪ و (ی) ۵٪.

وجود دارد. این رفتار در پلیمر حاوی ۵٪ از نانوسیلیس آب‌گریز با شدت کمتری مشاهده می‌شود و پراکنش ذرات آن در مقایسه با ذرات آب‌دوست یکنواخت‌تر است که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی و انرژی سطحی نیز این روند تأیید شده است (تجمع ذرات



شکل ۵- نحوه تجمع و برهم کنش های گروه های آب دوست سیلیس با زنجیرهای پلیمر.

#### بررسی خواص گرمایی نمونه ها با آزمون DSC

نتایج آزمون DSC از فیلم پلی اتیلن ترفتالات خالص و نانوکامپوزیت های تهیه شده پلی اتیلن ترفتالات حاوی مقادیر ۵٪ از نانوذرات سیلیس در جدول ۴ آمده است. در دمای انتقال شیشه ای زنجیرهای مولکولی در پلی اتیلن ترفتالات آزادی حرکت دارند. کاهش دمای  $T_g$  در تمام نانوکامپوزیت های پلی اتیلن ترفتالات - سیلیس مشاهده می شود. این نتیجه نشان می دهد، زنجیرهای پلی اتیلن ترفتالات متصل به ذرات سیلیس در دمای کمتری شروع به حرکت می کنند. دلیل دیگر کاهش دمای انتقال شیشه ای نانوکامپوزیت ها می تواند در اثر اتصال زنجیرهایی از پلی اتیلن ترفتالات با وزن مولکولی کم در نواحی آرایش نیافته به ذرات سیلیس باشد که در دمای کمتری آزادی حرکت دارند [۱۹-۲۲]. نتایج آزمون DSC نشان می دهد، دمای ذوب نانوکامپوزیت ها از ۲۳۸ تا ۲۴۱°C متغیر بوده و کمتر از پلی اتیلن ترفتالات خالص با دمای ذوب ۲۴۲°C است. کاهش مقدار آنتالپی و

آب گریز نیز در برخی نقاط فیلم مشاهده می شود). اندازه کوچک بلورها در نانوکامپوزیت های سیلیس می تواند در نتیجه وجود ذرات نانوسیلیس در بستر پلی اتیلن ترفتالات باشد که می تواند به عنوان هسته در تشکیل بلورها عمل کنند. به عبارت دیگر، برهم کنش های بین ذرات نانوسیلیس و پلی اتیلن ترفتالات سبب شده است که زنجیرهای پلیمر محدودیت بیشتری در تشکیل بلورها داشته باشند و اندازه بلورها کوچک تر باشد. این نتیجه توسط سایر پژوهشگران نیز در نانوکامپوزیت های پلی اتیلن ترفتالات - سیلیس حاصل شده است [۳۵-۳۸].

با توجه به تصاویر میکروسکوپ نوری مشاهده می شود، شکل بلورها در نانوکامپوزیت های حاوی نانوذرات آب دوست و آب گریز متفاوت است. تصاویر نانوکامپوزیت سیلیس آب گریز نیز نشان می دهد، اصلاح سطحی نانوسیلیس سبب تشکیل بلورهایی با چگالی های متفاوت در مقایسه با نانوسیلیس های آب دوست شده است. با افزایش درصد نانوذرات سیلیس به ۳٪ و ۵٪ تمایل به تشکیل توده های ذرات و خوشه های بزرگ در بستر پلیمر وجود دارد که به دلیل برهم کنش متقابل و نیروی جاذبه بین ذرات نانوسیلیس است. ایجاد این توده ها در پلیمر حاوی ذرات آب دوست می تواند در نتیجه تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه های هیدروکسیل در سطح ذرات نانوسیلیس باشد [۵۴].

در حالی که در پلی اتیلن ترفتالات حاوی ذرات آب گریز، برهم کنش ذرات سیلیس با یکدیگر تنها می تواند از نوع واندوالسی باشد (به دلیل وجود گروه های متیل در سطح آنها) که ضعیف تر از پیوندهای هیدروژنی در ذرات آب دوست است. بنابراین، این موضوع در نهایت سبب ایجاد تجمع کمتر شده است. این روند توسط سایر پژوهشگران نیز در تصاویر میکروسکوپ نوری از پلی بوتیلن ترفتالات و پلی تری متیلن ترفتالات حاوی ذرات سیلیس مشاهده شده است [۶۰-۵۵]. شکل ۵، نحوه تجمع و برهم کنش های گروه های آب دوست سیلیس را با زنجیرهای پلیمر نشان می دهد.

جدول ۴- خواص گرمایی نانوکامپوزیت های پلی اتیلن ترفتالات - سیلیس به دست آمده از DSC (ضریب تغییرات پس از ۵ مرتبه تکرار برای هر نمونه کمتر از ۵٪ است).

نمونه	$X_c$ (%)	$\Delta H_m$	$T_m$ (°C)	$T_g$ (°C)
پلی اتیلن ترفتالات خالص	۳۹	۴۱/۶	۲۴۲	۹۳/۸
پلی اتیلن ترفتالات - ۵٪ نانوسیلیس آب دوست ۱	۳۱	۳۳/۵	۲۳۸	۹۱/۲
پلی اتیلن ترفتالات - ۵٪ نانوسیلیس آب دوست ۲	۳۵	۳۷/۹	۲۴۰	۸۵/۶
پلی اتیلن ترفتالات - ۵٪ نانوسیلیس آب گریز	۳۷	۳۹/۵	۲۴۱	۸۸

جدول ۵- خواص گرمایی نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن ترفتالات - سیلیس به دست آمده از TGA (ضریب تغییرات پس از ۵ مرتبه تکرار برای هر نمونه کمتر از ۵٪ است).

نمونه	$Wt_{R}^{600^{\circ}}$ (%)	$T_{D}^{5}$ (°C)	$T_{D}^{i}$ (°C)
پلی اتیلن ترفتالات خالص	۱۳	۳۹۳/۲	۳۱۵/۴
پلی اتیلن ترفتالات-۵٪ نانوسیلیس آب دوست ۱	۱۸	۳۹۹/۷	۳۴۲/۷
پلی اتیلن ترفتالات-۵٪ نانوسیلیس آب دوست ۲	۱۶	۴۰۰/۴	۳۳۸/۱
پلی اتیلن ترفتالات-۵٪ نانوسیلیس آب گریز	۲۲	۳۹۴/۸	۳۲۸/۴

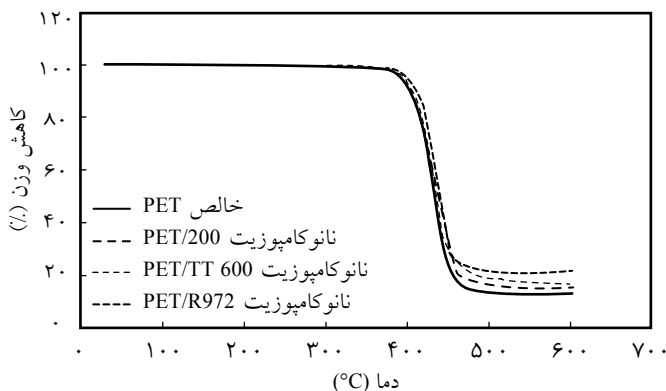
ترفتالات و دمای به دست آمده در ۵٪ ( $T_{D}^{5}$ ) از کاهش وزن به ترتیب بین ۳۲۸-۳۴۲°C و ۳۹۳-۴۰۰°C است که بستگی به آب دوستی یا آب گریزی نانوذرات سیلیس دارد. نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن ترفتالات - سیلیس آب دوست در دماهای نزدیک کاهش وزن نشان دادند. وزن باقی مانده نانوکامپوزیت در ۶۰۰°C ( $Wt_{R}^{600^{\circ}}$ ) در تمام نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن ترفتالات - سیلیس نسبت به پلی اتیلن ترفتالات خالص افزایش یافت که از ۱۸ تا ۲۲٪ متغیر است. افزایش مقدار خاکستر باقی مانده پلیمر می تواند نشان دهنده افزایش مقاومت گرمایی نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن ترفتالات - سیلیس باشد که در نتیجه وجود ذرات نانوسیلیس است. نانوسیلیس آب دوست ۲ در مقایسه با نانوسیلیس آب دوست ۱ جذب رطوبت بیشتری دارد و در نتیجه در اثر گرمادهی، نمونه حاوی این نوع سیلیس درصد رطوبت بیشتری را از دست می دهد و در مقایسه با نمونه حاوی نانوسیلیس آب دوست ۱ کاهش وزن بیشتری دارد. نمونه‌های حاوی سیلیس آب دوست دارای درصد جذب رطوبت بیشتری نسبت به نمونه حاوی سیلیس آب گریز هستند. در نتیجه در اثر گرمادهی، این نمونه‌ها کاهش وزن بیشتری در مقایسه با نمونه حاوی سیلیس آب گریز دارند و درصد خاکستر باقی مانده در آنها کاهش می یابد. مقدار بهبود مقاومت

درصد بلورینگی در تمام نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن ترفتالات - سیلیس مشاهده می شود. این نتایج نشان می دهد، ذرات نانوسیلیس به عنوان هسته گذار در بستر پلی اتیلن ترفتالات عمل می کنند و سبب هسته گذاری نایکنواخت و تشکیل گویچه‌هایی ناقص و کوچک می شوند که این نتیجه در ساختار نانوکامپوزیت‌های سیلیس آب دوست مشاهده می شود. همچنین، ابعاد بلورهای تشکیل شده در نانوکامپوزیت‌های سیلیس کوچک تر از فیلم پلی اتیلن ترفتالات خالص است. این نتیجه در تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ نوری نیز مشاهده شده است. سایر پژوهشگران نیز ثابت کرده اند، ذرات سیلیس علاوه بر تغییر درصد بلورینگی در پلی اتیلن ترفتالات می توانند موجب افزایش سرعت بلورینگی نیز شوند [۳۶، ۳۴].

پژوهش پیشین مؤلفان نشان داد، برهم کنش‌های بین نانوسیلیس آب گریز و پلی استر در گروه‌های انتهایی هیدروکسیل و کربوکسیل پلی استر اتفاق می افتد. نتایج نشان داد، پیوندهای جدیدی (Si-O-C) در ساختار نانوکامپوزیت پلی استر سیلیس ایجاد می شود. بررسی انرژی سطحی نیز نشان دهنده تجمع کمتر ذرات سیلیس آب گریز در سطح پلی اتیلن ترفتالات در مقایسه با ذرات سیلیس آب دوست بوده است [۳۵]. این رفتار به شکل مشابه در پلی اتیلن ترفتالات حاوی پلیمرهای شاخه‌ای نیز مشاهده شده است [۳۸].

### بررسی مقاومت گرمایی

نتایج جدول ۵ و شکل ۶ نشان دهنده تجزیه گرمایی نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن ترفتالات - سیلیس در مقدار ۵٪ از نانوذرات در دماهای مختلف است. کاهش وزن در نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن ترفتالات تا دمای ۳۱۵°C مشابه پلی اتیلن ترفتالات خالص است و تا این دما تغییر چندانی در منحنی‌ها مشاهده نمی شود. پس از این دما، دمای تجزیه اولیه پلی اتیلن ترفتالات ( $T_{D}^{i}$ ) در اثر افزودن نانوسیلیس افزایش یافته است که نوع نانوسیلیس به کار رفته نقش مهمی در چگونگی تجزیه گرمایی پلیمر دارد. دمای اولیه تجزیه پلی اتیلن



شکل ۶- تجزیه گرمایی نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن ترفتالات - سیلیس در مقدار ۵٪ از نانوذرات.

مشاهده شده است که نشان دهنده نیروهای واندرالس بین نانوسیلیس آب گریز و زنجیرهای پلی اتیلن ترفتالات است. به عبارت دیگر، نانوسیلیس های آب دوست پراکنش نایکناختی در بستر پلی اتیلن ترفتالات در مقایسه با نانوسیلیس آب گریز دارند و شدت برهم کنش های هیدروژنی بین آنها با زنجیرهای پلی اتیلن ترفتالات سبب عدم تشکیل هسته های بلور و رشد هسته شده است. در نتیجه، تمایل به تشکیل توده ها در این نانوکامپوزیت ها بیشتر مشاهده می شود. به دلیل خاصیت هسته گذاری قوی نانوسیلیس، فضای کمی در بستر نانوکامپوزیت ها برای رشد گویچه ها وجود دارد. در نانوکامپوزیت های سیلیس آب دوست گویچه هایی تکمیل نشده به وجود می آید که بر خواص گرمایی مکانیکی نانوکامپوزیت حاصل اثر می گذارد. آب دوستی یا آب گریزی نانوسیلیس نیز عامل دیگری است که بر خواص نانوکامپوزیت ها مؤثر است. مطابق توصیه شرکت تولیدکننده نانوسیلیس های استفاده شده در این پژوهش، نانوسیلیس آب دوست ۲ تمایل زیادی به ایجاد توده در بستر پلیمرها دارد و خاصیت آب دوستی آن در مقایسه با نانوسیلیس ۱ بیشتر است. میانگین اندازه اولیه ذرات نانوسیلیس آب دوست ۲، برابر با ۴۰ nm است، درحالی که اندازه ذرات نانوسیلیس ۱، ۱۶ nm است.

منحنی مدول ذخیره نانوسیلیس آب دوست ۲ روند متفاوتی نسبت به سایر کامپوزیت های حاوی سیلیس داشته است. آب دوستی نانوسیلیس ۲ بیشتر از ذرات نانوسیلیس ۱ است. در نمونه حاوی این نوع سیلیس به دلیل برهم کنش بیشتر بین زنجیرهای پلی اتیلن ترفتالات و نانوذرات سیلیس از راه پیوندهای هیدروژنی امکان تشکیل هسته های بلور و انتقال زنجیرها به هسته و رشد آنها مشکل شده است. این روند سبب شده است که در محدوده دمایی ۱۰۰ تا ۱۱۰°C امکان افزایش درصد بلورینگی نانوکامپوزیت سیلیس آب دوست ۲ وجود نداشته و افزایش مقدار مدول ذخیره پس از

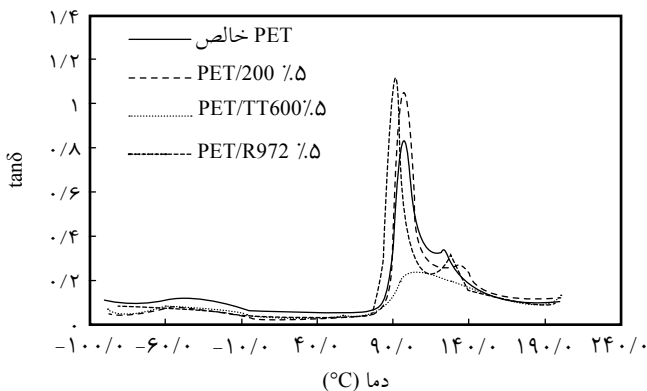
گرمایی پلی اتیلن ترفتالات بستگی به نوع سیلیس به کار رفته و مقدار پراکنش ذرات در بستر پلی استر دارد. مقدار برهم کنش بین ذرات نانوسیلیس و زنجیرهای پلی اتیلن ترفتالات در افزایش مقاومت کامپوزیت در برابر گرما مؤثر است [۵۵-۴۹].

### آزمون دینامیکی گرمای مکانیکی

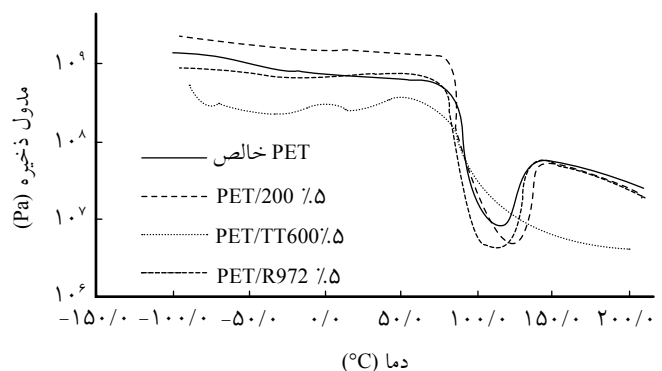
آزمون خواص گرمایی مکانیکی برای بررسی برهم کنش های درون ساختاری نانوکامپوزیت ها به کار می رود و نتایج مربوط به مدول ذخیره در برابر دما در نانوکامپوزیت های پلی اتیلن ترفتالات - ۵٪ سیلیس در شکل های ۷ و ۸ مشاهده می شود.

مدول ذخیره در پلی اتیلن ترفتالات خالص و نانوکامپوزیت های سیلیس در ناحیه گرمایی ۱۰۰- تا ۱۰۰°C کاملاً متفاوت است. این مدول در پلی اتیلن ترفتالات خالص و نانوکامپوزیت پلی اتیلن ترفتالات - ۵٪ سیلیس آب دوست ۱ در مقایسه با نانوکامپوزیت های پلی اتیلن ترفتالات - ۵٪ سیلیس آب دوست ۲ و پلی اتیلن ترفتالات - ۵٪ سیلیس آب گریز کاهش تدریجی نشان می دهد. این موضوع نمایانگر آسودگی تنش در ناحیه آرایش نیافته در این نانوکامپوزیت هاست. کاهش ناگهانی در مقدار مدول ذخیره در دمای کمتر از ۹۰°C در تمام نانوکامپوزیت ها ناشی از دمای انتقال شیشه ای است. افزایش مقدار مدول در دمای حدود ۱۴۰°C در پلی اتیلن ترفتالات خالص، نانوکامپوزیت های پلی اتیلن ترفتالات - نانوسیلیس آب دوست ۱ و پلی اتیلن ترفتالات - نانوسیلیس آب گریز مربوط به تشکیل بلورها در ساختار پلی اتیلن ترفتالات است.

کاهش مقدار مدول ذخیره در دماهای بیش از ۱۴۰°C در نانوکامپوزیت های سیلیس مربوط به ناحیه پیش از ذوب شدن پلیمر است. اما، در دماهای بیش از ۱۴۰°C تغییر متفاوتی در مدول ذخیره برای نانوکامپوزیت پلی اتیلن ترفتالات - سیلیس آب دوست ۲



شکل ۸- تغییرات  $\tan \delta$  در نانوکامپوزیت های پلی اتیلن ترفتالات - سیلیس در مقدار ۵٪ از نانوذرات.



شکل ۷- مدول ذخیره نانوکامپوزیت های پلی اتیلن ترفتالات - سیلیس در مقدار ۵٪ از نانوذرات.

با عدم امکان بلورینگی آن نیز مطابقت دارد. سایر پیک‌های ظاهر شده در دماهای بیشتر در ناحیه گرمایی ۱۲۰ تا ۱۴۰°C در اثر افزایش مقدار اتلاف مکانیکی ناشی از بلورینگی در ساختار پلی اتیلن ترفتالات است. شدت و دمای پیک‌ها با توجه به نوع نانوسیلیس به کار رفته در نانوکامپوزیت‌ها با یکدیگر متفاوت است [۵۵-۵۸، ۶۱-۶۵].

### بررسی استحکام الیاف

جدول ۶ مقادیر مدول، استحکام، نیرو در نقطه پارگی و ازدیاد طول تا پارگی الیاف پلی اتیلن ترفتالات خام و الیاف تهیه شده از مخلوط پلی اتیلن ترفتالات با نانوسیلیس‌های استفاده شده را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج مدول، نیرو در نقطه پارگی و استحکام پلیمر حاوی ۳٪ از نانوسیلیس آب‌دوست ۱ در مقایسه با پلی اتیلن ترفتالات خالص افزایش می‌یابد. افزایش آرایش یافتگی زنجیرهای پلی اتیلن ترفتالات در مناطق آرایش نیافته در اثر ورود سیلیس به بستر پلیمر، استحکام الیاف را افزایش می‌دهد. برهم کنش بین گروه‌های انتهایی زنجیرهای پلی اتیلن ترفتالات با گروه‌های هیدروکسیل سیلیس سبب بهبود خواص مکانیکی الیاف شده است. با توجه به تصاویر میکروسکوپ نوری مشاهده شد، ذرات نانوسیلیس به عنوان هسته‌گذار در رشد بلورها عمل می‌کنند. از این رو، در اثر ورود این ذرات تعداد بلورها

دمای ۱۰۰°C در این نوع کامپوزیت دیده نمی‌شود. نتایج حاصل از این آزمون نتایج آزمون گرمایی TGA را تأیید می‌کند. با توجه به این آزمون می‌توان نتیجه گرفت، برهم کنش‌های قوی بین ذرات آب‌دوست سیلیس با زنجیرهای پلی اتیلن ترفتالات مانع از تشکیل بلورهای کامل در کامپوزیت و حصول خواص مناسب گرمایی است، در حالی که خواص گرمایی مناسبی در نانوکامپوزیت حاوی سیلیس آب‌گریز مشاهده شده است.

در نانوکامپوزیت‌های سیلیس بیشترین مقدار  $\tan\delta$  در دمای ۹۰°C حاصل شده است که مربوط به  $T_g$  است. مقادیر  $\tan\delta$  در ناحیه  $T_g$  برای نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن ترفتالات - سیلیس آب‌دوست ۱ و پلی اتیلن ترفتالات - سیلیس آب‌گریز بیشتر از فیلم پلی اتیلن ترفتالات خالص و نانوکامپوزیت پلی اتیلن ترفتالات - سیلیس آب‌دوست ۲ است. این افزایش می‌تواند در نتیجه رفتار کشسانی نانوسیلیس ۱ و خواص سطحی نانوسیلیس آب‌گریز باشد که روی برهم کنش‌های پلی اتیلن ترفتالات و سیلیس اثر گذاشته و سبب کاهش حرکت زنجیرهای پلی اتیلن ترفتالات در نواحی آرایش نیافته شده است. باریک‌تر شدن پیک  $\tan\delta$  برای نمونه کامپوزیت حاوی نانوسیلیس با آب‌دوستی بیشتر به معنی کاهش حرکات شبه‌گرانرو زنجیرهای پلی اتیلن ترفتالات ناشی از وقوع برهم کنش‌های هیدروژنی است که

جدول ۶- مقادیر مدول، استحکام، نیرو تا پارگی و ازدیاد طول تا پارگی لیف پلی اتیلن ترفتالات خام و الیاف تهیه شده از مخلوط پلی اتیلن ترفتالات با نانوسیلیس‌ها.

نمونه	مدول اولیه (CN/tex)	ازدیاد طول تا پارگی (%)	نیرو در نقطه پارگی (CN/tex)	استحکام (CN/tex)
پلی اتیلن ترفتالات خالص	۲۲/۹۱	۱۴۴/۹	۵/۸۵	۳۸/۳۸
پلی اتیلن ترفتالات - نانوسیلیس	نوع نانوسیلیس	مقدار (%)		
	آب‌دوست ۱	۱	۶/۸۶	۱۷/۵
	آب‌دوست ۱	۳	۱/۸۶	۵۵/۱۸
آب‌دوست ۲	۱	۵/۳۷	۰/۷۶	۱۰/۲۲
	۳	۷/۱۸	۰/۷۸	۴/۳۷
	۵	۷/۹۳	۰/۷۶	۴/۲۴
آب‌گریز	۱	۲۴/۳۴	۶/۰۷	۴۰/۶
	۳	۱۸/۰۹	۶/۶۵	۴۵/۰۶
	۵	۱۵/۰۴	۵/۷۶	۳۸/۰۳

آب گریز برای بهبود خواص مکانیکی الیاف پلی اتیلن ترفتالات مناسب هستند.

### نتیجه گیری

این پژوهش به منظور اصلاح خواص مختلف پلی اتیلن ترفتالات و مخلوط آن با نانوسیلیس ها انجام شد. با توجه به نتایج، خواص سطحی و میکروسکوپی پلیمر پس از ترکیب با نانومواد تغییر یافت. نتایج طیف سنجی ATR-FTIR نشان داد، برهم کنش های بین ذرات نانوسیلیس آب دوست در سطح در مقایسه با درون ساختار کامپوزیت بیشتر است. مقدار زبری سطح با ورود ذرات نانوسیلیس افزایش یافته است. مقدار این افزایش به نوع نانومواد و خواص سطحی آنها و در نهایت درجه آب دوستی آنها بستگی دارد. نتایج حاصل از زاویه های تماس حلال ها در سطح نانوکامپوزیت ها نشان داد، خواص سطحی این مخلوط ها به نوع نانومواد و خواص سطحی این مواد بستگی دارد. زاویه تماس آب در سطح کامپوزیت با ورود ذرات آب دوست سیلیس به دلیل افزایش زبری سطح کاهش یافته است. این فرایند نشان می دهد، نانوسیلیس های آب دوست می توانند در پلی استر برای افزایش آب دوستی پلیمر استفاده شوند. این کاربری با توجه به جذب رطوبت کم الیاف پلی استر در پوشاک می تواند کاربرد مفیدی داشته باشد. اما، برای دستیابی به خواص فیزیکی بهتر و سازگاری بیشتر ذرات و پلیمر، استفاده از ذرات آب گریز سیلیس پیشنهاد می شود.

### مراجع

1. Soon K., Jones E.H., Rajeev R.S., Menary G., Martin P.J., and Armstrong C.G., Morphology, Barrier, and Mechanical Properties of Biaxially Deformed Poly(ethylene terephthalate)-Mica Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, **52**, 532-548, 2012.
2. Leszczyńska A., Njuguna J., Pielichowski K., and Banerjee J.R., Polymer/Montmorillonite Nanocomposites with Improved Thermal Properties: Part I. Factors Influencing Thermal Stability and Mechanisms of Thermal Stability Improvement, *Thermochim. Acta*, **453**, 75-96, 2007.
3. Leszczyńska A., Njuguna J., Pielichowski K., and Banerjee J.R., Polymer/Montmorillonite Nanocomposites with Improved Thermal Properties: Part II. Thermal Stability of Montmorillonite Nanocomposites based on Different Polymeric Matrixes, *Thermochim. Acta*, **454**, 1-22, 2007.
4. Pesetskii S.S., Bogdanovich S.P., and Myshkin N.K., Tribological Behavior of Nanocomposites Produced by the Dispersion of Nanofillers in Polymer Melts, *J. Fric. Wear*, **28**, 457-475, 2007.
5. Bhat G., Hegde R.R., Kamath M.G., and Deshpande B., Nanoclay Reinforced Fibers and Nonwovens, *J. Eng. Fiber Fabric*, **3**, 22-34, 2008.
6. Njuguna J., Pielichowski K., and Desai S., Nanofiller-Reinforced Polymer Nanocomposites, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 947-959, 2008.
7. Du J., Xu L., Tang J., and Chen Y., Surface Modification of Na-

- no-Silica and Its Application in Holographic Coatings, *Adv. Sci. Lett.*, **10**, 264-266, 2012.
8. Burgentzlé D., Duchet J., Gérard J.F., Jupin A., and Fillon B., Solvent-based Nanocomposite Coatings I. Dispersion of Organophilic Montmorillonite in Organic Solvents, *J. Colloid Interf. Sci.*, **278**, 26-39, 2004.
  9. Modesti M., Besco S., Lorenzetti A., Causin V., Marega C., Gilman J.W., Fox D.M., Trulove P.C., De Long H.C., and Zamarano M., ABS/Clay Nanocomposites Obtained by a Solution Technique: Influence of Clay Organic Modifiers, *Polym. Degrad. Stabil.*, **92**, 2206-2213, 2007.
  10. Calcagno C.I.W., Mariani C.M., Teixeira S.R., and Mauler R.S., The Effect of Organic Modifier of the Clay on Morphology and Crystallization Properties of PET Nanocomposites, *Polymer*, **48**, 966-974, 2007.
  11. Davis C.H., Mathias L.J., Gilman J.W., Schiraldi D.A., Shields J.R., Trulove P., Sutto T.E., and DeLong H.C., Effects of Melt-Processing Conditions on the Quality of Poly(ethylene terephthalate) Montmorillonite Clay Nanocomposites, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **40**, 2661-2666, 2002.
  12. Phang Y., Pramoda K.P., Liu T., and He C., Crystallization and Melting Behavior of Polyester/Clay Nanocomposites, *Polym. Int.*, **53**, 1282-1289, 2004.
  13. Chang J.H., Kim S.J., Joo Y.L., and Im S., Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposites by In Situ Interlayer Polymerization: The Thermo-Mechanical Properties and Morphology of the Hybrid Fibers, *Polymer*, **45**, 919-926, 2004.
  14. Chang J.H., Mun M.K., and Lee I.C., Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposite Fibers by In Situ Polymerization: The Thermomechanical Properties and Morphology, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2009-2016, 2005.
  15. Jawahar P., Gnanamoorthy R., and Balasubramanian M., Flexural and Tribological Properties of Polyester-Clay Nanocomposites, *J. Mater. Sci.*, **40**, 4391-4393, 2005.
  16. Kim S.H., Park S.H., and Kim S.C., Novel Clay Treatment and Preparation of Poly(ethylene terephthalate)/Clay Nanocomposite by In-Situ Polymerization, *Polym. Bull.*, **53**, 285-292, 2005.
  17. Barber G.D., Calhoun B.H., and Moore R.B., Poly(ethylene terephthalate) Ionomer based Clay Nanocomposites Produced Via Melt Extrusion, *Polymer*, **46**, 6706-6714, 2005.
  18. Al-Khanbashi A., El-Gamal M., and Moet A., Reduced Shrinkage Polyester-Montmorillonite Nanocomposite, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 767-773, 2005.
  19. Chung S.C., Hahm W.G., and Im S.S., Poly(ethylene terephthalate)(PET) Nanocomposites Filled with Fumed Silicas by Melt Compounding, *Macromol. Res.*, **10**, 221-229, 2002.
  20. Liu W., Tian X., Cui P., Li Y., Zhang K., and Yang Y., Preparation and Characterization of PET/Silica Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1229-1232, 2004.
  21. Bikiaris D., Karavelidis V., and Karayannidis G., A New Approach to Prepare Poly(ethylene terephthalate)/Silica Nanocomposites with Increased Molecular Weight and Fully Adjustable Branching or Crosslinking by SSP, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 1199-1205, 2006.
  22. Tian X., Zhang X., Liu W., Zheng J., Ruan C., and Cui P., Preparation and Properties of Poly(ethylene terephthalate)-Silica Nanocomposites, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **45**, 507-513, 2006.
  23. He J.P., Li H.M., Wang X.Y., and Gao Y., In Situ Preparation of Poly(ethylene terephthalate)-SiO<sub>2</sub> Nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, **42**, 1128-1134, 2006.
  24. Zheng H. and Wu J., Preparation, Crystallization and Spinnability of Poly(ethylene terephthalate)/Silica Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 2564-2568, 2007.
  25. Chae D.W. and Kim B.C., Effects of Introducing Silica Particles on the Rheological Properties and Crystallization Behavior of Poly(ethylene terephthalate), *J. Mater. Sci.*, **42**, 1238-1244, 2007.
  26. Bula K., Jesionowski T., Krysztalkiewicz A., and Janik J., The Effect of Filler Surface Modification and Processing Conditions on Distribution Behaviour of Silica Nanofillers in Polyesters, *Colloid Polym. Sci.*, **285**, 1267-1273, 2007.
  27. Zhang X., Tian X., Zheng J., Yao X., Liu W., Cui P., and Li Y., Relationship between Microstructure and Tensile Properties of PET/Silica Nanocomposite Fibers, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **47**, 368-377, 2008.
  28. Xanthos M., *Functional Fillers for Plastics*, Wiley, Weinheim, 2005.
  29. Zhang M.Q., Rong M.Z., Zhang H.B., and Rich K.F., Mechanical Properties of Low Nano-Silica Filled High Density Polyethylene Composites, *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 490-500, 2003.
  30. Oburoğlu N., Ercan N., Durmus A., and Kaşgöz A., Effects of Halloysite Nanotube on the Mechanical Properties and Nonisothermal Crystallization Kinetics of Poly(butylene terephthalate) (PBT), *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, **51**, 860-879, 2012.

31. Zhang L., Tam K.C., Gan L.H., Yue C.Y., Lam Y.C., and Hu X., Effect of Nano-Silica Filler on the Rheological and Morphological Properties of Polypropylene/Liquid-Crystalline Polymer Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1484–1492, 2003.
32. Liu X.Q., Wang Y., Yang W., Liu Z.Y., Luo Y., Xie B.H., and Yang M.B., Control of Morphology and Properties by the Selective Distribution of Nano-Silica Particles with Different Surface Characteristics in PA6/ABS Blends, *J. Mater. Sci.*, **47**, 4620–4631, 2012.
33. Rong M.Z., Zhang M.Q., Pan S.L., Lehmann B., and Friedrich K., Analysis of the Interfacial Interactions in Polypropylene/Silica Nanocomposites, *Polym. Int.*, **53**, 176–183, 2004.
34. Rong M.Z., Zhang M.Q., Pan S.L., Lehmann B., and Friedrich K., Interfacial Effects in Polypropylene–Silica Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 1771–1781, 2004.
35. Parvinzadeh M., Moradian S., Rashidi A., and Yazdanshenas M.E., Surface Characterization of Polyethylene Terephthalate/Silica Nanocomposites, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 2792–2802, 2010.
36. Yang Y. and Gu H., Preparation and Properties of Deep Dye Fibers from Poly(ethylene terephthalate)/SiO<sub>2</sub> Nanocomposites by In Situ Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 2363–2369, 2007.
37. Khatibzadeh M., Mohseni M., and Moradian S., Studying the Dyeing of Fiber Grade PET Using a Hyperbranched Polymeric Additive, *J. Color Sci. Technol. (In Persian)*, **4**, 25–32, 2010.
38. Xu N., Zhou W., and Shi W., Preparation and Enhanced Properties of Poly(propylene)/Silica-Grafted-Hyperbranched Polyester Nanocomposites, *Polym. Adv. Technol.*, **15**, 654–661, 2004.
39. Guyard A., Persello J., Boisvert J.P., and Cabane B., Relationship between the Polymer/Silica Interaction and Properties of Silica Composite Materials, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **44**, 1134–1146, 2006.
40. Rottstegge J. (Qiao Y.K.), Zhang X., Zhou Y., Xu D., Han C.C., and Wang D., Polymer Nanocomposite Powders and Melt Spun Fibers Filled with Silica Nanoparticles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 218–227, 2007.
41. Aso O., Eguiuza'bal J.I., and Naza'bal J., The Influence of Surface Modification on the Structure and Properties of a Nano-silica Filled Thermoplastic Elastomer, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 2854–2863, 2007.
42. Lin O.H., Akil H.M., and Ishak Z.A.M., Characterization and Properties of Activated Nanosilica/Polypropylene Composites with Coupling Agents, *Polym. Compos.*, **30**, 1693–1700, 2009.
43. Xu X., Li B., Lu H., Zhang Z., and Wang H., The Effect of the Interface Structure of Different Surface-Modified Nano-SiO<sub>2</sub> on the Mechanical Properties of Nylon 66 Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 2007–2014, 2008.
44. Chen X., You B., Zhou S., and Wu L., Surface and Interface Characterization of Polyester-based Polyurethane/Nano-silica Composites, *Surf. Interf. Anal.*, **35**, 369–374, 2003.
45. Stamm M., *Polymer Surfaces and Interfaces*, Springer, Dresden, 2008.
46. Brezinski D.R., *An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry*, Pennsylvania, 1991.
47. Dastmalchian H., Moradian S., Jalili M.M., and Mirabedini S.M., Investigating Changes in Electrochemical Properties When Nano-silica is Incorporated Into an Acrylic-based Polyurethane Clearcoat, *J. Coat. Technol. Res.*, **9**, 195–201, 2012.
48. Yao C. and Yang G., Poly(trimethylene terephthalate)/Silica Nanocomposites Prepared by Dual In Situ Polymerization: Synthesis, Morphology, Crystallization Behavior and Mechanical Properties, *Polym. Int.*, **59**, 492–500, 2010.
49. Yao X., Tian X., Zhang X., Zheng K., Zheng J., Wang R., Kang S., and Cui P., Preparation and Characterization of Poly(butylenes terephthalate)/Silica Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 799–807, 2009.
50. Mohan J., *Organic Spectroscopy: Principle and Application*, Mehra, New Delhi, 2000.
51. Pouchert C., *The Aldrich Library FTIR Spectra*, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, 1985.
52. Schmid G.H., *Organic Chemistry*, McGraw Hill, USA, 1996.
53. Lamy R., Zunic E., Steding R., and Aamodt A., Preparation of Stable Slurries of Spherically Shaped Silica for Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **72**, 96–101, 2011.
54. Kang Y., Chen X., Song S., Yu L., and Zhang P., Friction and Wear Behavior of Nanosilica-Filled Epoxy Resin Composite Coatings, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 6384–6390, 2012.
55. Hajiraissi R. and Parvinzadeh M., Preparation of polybutylene Terephthalate/Silica Nanocomposites by Melt Compounding: Evaluation of surface Properties, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 8443–8450, 2011.
56. Stamm M., *Polymer Surfaces and Interfaces*, Springer, Dresden, 2008.
57. Brezinski D.R., *An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings*



- Industry, Pennsylvania, 1991.
58. Dastmalchian H., Moradian S., Jalili M.M., and Mirabedini S.M., Investigating Changes in Electrochemical Properties When Nano-silica is Incorporated Into an Acrylic-based Polyurethane Clearcoat, *J. Coat. Technol. Res.*, **9**, 195-201, 2012.
59. Yao C. and Yang G., Poly(trimethylene terephthalate)/Silica Nanocomposites Prepared by Dual In Situ Polymerization: Synthesis, Morphology, Crystallization Behavior and Mechanical Properties, *Polym. Int.*, **59**, 492-500, 2010.
60. Yao X., Tian X., Zhang X., Zheng K., Zheng J., Wang R., Kang S., and Cui P., Preparation and Characterization of Poly(butylenes terephthalate)/Silica Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 799-807, 2009.
61. Mohan J., *Organic Spectroscopy: Principle and Application*, Mehra, New Delhi, 2000.
62. Pouchert C., *The Aldrich Library FTIR Spectra*, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, 1985.
63. Schmid G.H., *Organic Chemistry*, McGraw Hill, USA, 1996.
64. Lamy R., Zunic E., Steding R., and Aamodt A., Preparation of Stable Slurries of Spherically Shaped Silica for Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **72**, 96-101, 2011.
65. Kang Y., Chen X., Song S., Yu L., and Zhang P., Friction and Wear Behavior of Nanosilica-Filled Epoxy Resin Composite Coatings, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 6384-6390, 2012.