

مطالعه مورفولوژی و خواص گرمایی نانوکامپوزیت پلی اتیلن ترفتالات حاوی نانوسیلیسهای آبدوست و آبگریز

مازیار پروین زاده گشتی^{۱*} و سیامک مرادیان^۲، ابوسعید رشیدی^۳ و محمد اسماعیل یزدان شناس^۴

۱. گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرری

۲. دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

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

۴. دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد

(دریافت مقاله: ۹۰/۵/۲۱ - دریافت نسخه نهایی: ۹۱/۵/۳)

چکیده -

واژگان کلیدی :

*: مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: mparvinzadeh@gmail.com

A study on morphological and thermal properties of polyethylene terephthalate nanocomposites containing hydrophilic and hydrophobic nanosilica

M. Parvinzadeh¹, S. Moradian², A. Rashidi³ and M. E. Yazdanshenas⁴

1. Department of Textile Engineering, Islamic Azad University, Shahre Rey Branch
2. Department of Polymer and Color Engineering, Amirkabir University of Technology
3. Department of Textile, Islamic Azad University, Science and Research Branch
4. Department of Textile Engineering, Islamic Azad University, Yazd Branch

Abstract: Polyethylene terephthalate (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 using atomic force microscope, thermal degradation, thermal-mechanical properties, scanning electron microscope, and reflectance spectra. AFM test was used to study the roughness of composites which indicated that the roughness is related to hydrophilicity degree of silica, increasing with an increase in hydrophilicity of particles. SEM images were studied on the surface, confirming that the surface roughness of nanocomposite depends on the type of nano-silica used. Results of thermal analysis showed that the interaction between nanosilica particle and polyethylene terephthalate chains is effective in thermal stability of composite. UV-vis spectra of polyester nanocomposites indicated that the refraction of hydrophilic silica nanocomposites is more than hydrophobic one, indicating agglomeration of hydrophilic particles at the surface of nanocomposite compared with hydrophobic one.

Keywords: Polyethylene terephthalate; Hydrophilic nanosilica; Thermal properties

۱- مقدمه:

نانوکامپوزیت‌های پلیمری دسته‌ای از موادی هستند که در آنها نانوذرات معدنی با ساختار صفحه‌ای یا کروی در بستر پلیمر پراکنده شده است [۱ و ۲]. در مقایسه با پلیمرهای خالص، نانوکامپوزیت‌های پلیمری دارای خواص فیزیکی و مکانیکی متفاوتی شامل مدول، استحکام، سختی، آتش‌پذیری، ثبات ابعادی، هدایت الکتریکی، مقاومت گرمایی، جذب رطوبت و رنگ‌پذیری با توجه به نوع و مقدار ذرات نانو به‌کار رفته‌اند [۳-۵].

فرایند تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری در مقایسه با پلیمر خالص متفاوت بوده به این دلیل که ذرات نانو به‌کار رفته تمایل زیادی به تجمع در بستر پلیمر دارند [۶-۸]. برای رفع این مشکل از روش‌های سل ژل، پلیمریزاسیون در محل و پلیمریزاسیون مذاب استفاده می‌شود [۹ و ۱۰]. روش سوم متداول‌ترین روش برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری بوده زیرا اقتصادی، ساده و بدون مشکل زیست محیطی می‌باشد [۱۱ و ۱۲].

پلی اتیلن ترفتالات پلیمری نیمه کریستالی بوده و کامپوزیت‌هایش

به‌طور وسیعی در بسته‌بندی، ساخت و ساز، قطعات خودرو، تجهیزات الکتریکی و صنعت نساجی کاربرد دارد [۱۳ و ۱۴]. تلاش‌های زیادی به منظور بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی پلی اتیلن ترفتالات توسط فرایند مخلوط کردن آن با نانورس به منظور تهیه نانوکامپوزیت پلی استر حاوی رس انجام شده است [۱۵]. بدین منظور سایر تحقیقات با ترکیب پلی‌استرها با نانوذرات سیلیس با استفاده از روش‌های مذاب انجام شده است [۱۶-۱۹].

ذرات سیلیکا به‌دلیل ابعاد بسیار کوچک و سطح تماس زیاد بسیار شناخته شده است. سطح این ذرات دارای سه گروه شیمیایی هیدروکسی، هیدروژن متصل به گروه‌های هیدروکسی و گروه‌های سیلوکسان می‌باشد. بنابراین سطح آن آبدوست است اگرچه گروه‌های سیلوکسان آبگریزند. اگرچه امکان آبگریز کردن سطح ذرات سیلیکا با استفاده از مواد آبگریز مانند پلی دی متیل سیلوکسان، دی متیل دی کلرو سیلان و هگزامتیل دی سیلان وجود دارد [۱۹].

تحقیقات زیادی در خصوص کاربرد ذرات سیلیکا به شکل

مخلوط با پلیمرهای گوناگون انجام شده است ولی تعداد کمی از آنها به مخلوط پلی اتیلن ترفتالات و سیلیکا اختصاص دارد [۲۰ و ۲۱]. محققان دریافته اند که ذرات سیلیکا می تواند میزان استحکام [۲۲]، سختی [۲۳]، مدول [۲۴]، کریستالینیت [۲۵]، ویسکوزیته [۲۶]، مقاومت در برابر خزش و چسبندگی درون ساختاری را در پلی اتیلن، پلی پروپیلن و الاستومرهای ترموپلاست با توجه به خصوصیات سطحی ذرات نانوسیلیس بهبود دهد [۲۷-۳۰]. افزودن ذرات نانوسیلیس در بستر نایلونهای ۶ و ۶،۶ می تواند ضریب اصطکاک، مقاومت پوششی و سختی را در نانوکامپوزیت افزایش دهد [۲۳ و ۳۱]. برهمکنش ذرات سیلیکا با پلی وینیل الکل با توجه به تغییرات pH می تواند بر خواص نانوکامپوزیت و توزیع نانوسیلیکا در بستر پلیمر مؤثر باشد [۲۱ و ۲۷].

تحقیقات انجام شده در مورد نانوکامپوزیت پلی اتیلن ترفتالات و سیلیکا نشان داده است که ذرات سیلیس به عنوان مواد هسته گذار عمل نمی کنند و تأثیر کمی در درجه کریستالینیت پلیمر داشته در صورتی که می تواند در تشکیل کریستال در پلیمر تأخیر ایجاد کند [۱۲ و ۱۸]. مدول، استحکام، پایداری گرمایی و آرایش یافتگی منطقه آمرف در نانوکامپوزیت پلی استر-سیلیس بیشتر از پلی استر خالص بوده در صورتی که جمع شدگی گرمایی و حرکت زنجیرها کمتر از پلی استر خالص می باشد که پارامتر مهمی برای بهبود پایداری ابعادی الیاف می باشد [۱۶ و ۱۸]. محققان نشان دادند که ذرات آبگریز نانوسیلیس مقاومت پلی استر را افزایش می دهند در صورتی که ذرات آبدوست سیلیس مقاومت در برابر برش و خواص رئولوژیکی پلیمر را بهبود می بخشند [۱۰]. خواص سطحی ذرات نانوسیلیس و شرایط مذاب نقش مهمی در نحوه دیسپرسیون ذرات نانوسیلیس در پلی استر دارد [۱۷]. چن و همکارانش نشان دادند که ذرات آبدوست سیلیس تمایل به مهاجرات به سطح تماس بین دو پلیمر پلی استر و پلی اورتان در نانوکامپوزیت سه جزیی پلی استر- پلی اورتان- نانوسیلیس دارد [۳۳].

با توجه به اینکه نانوسیلیس با ابعاد و خواص سطحی گوناگون در دسترس می باشد و تاکنون تحقیقی در استفاده از انواع آن در مخلوط با پلی اتیلن ترفتالات برای بررسی خواص فیزیکی انجام نگرفته است لذا مطالعه تأثیر نوع نانوسیلیس در خواص این پلیمر ضروری به نظر می رسد.

روش جدیدی که در این مقاله ارائه می شود، متمرکز است بر استفاده از سه نوع پرکننده نانوسیلیس (دو نوع آبدوست و یک نوع آبگریز) در ساختار کامپوزیت پلی اتیلن ترفتالات که می تواند خواص فیزیکی آنرا تغییر دهد. لذا در این پژوهش تأثیر نوع ذرات سیلیس آبدوست و آبگریز بر خواص سطحی و گرمایی پلی اتیلن ترفتالات مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد مصرفی

گرانول پلی اتیلن ترفتالات گرید الیاف PET TG641 از شرکت پتروشیمی تندگویان تهیه شد. جدول (۱) خواص گرانول مورد استفاده را نشان می دهد. سه نوع نانوسیلیس برای اختلاط با پلی استر مورد استفاده قرار گرفت که با نامهای تجاری Aerosil 200، Aerosil TT600 و Aerosil R972 تولید شده در شرکت Degussa آلمان می باشند. Aerosil 200 و Aerosil TT600 از نوع آبدوست بوده که خصوصیات آبدوستی آنها به دلیل وجود گروههای هیدروکسیل یا سیلانول در سطح ذرات می باشد. Aerosil R972 آبگریز بوده و در اثر عمل کردن ذرات سیلیس آبدوست با دی متیل دی کلرو سیلان آبگریز شده است. این ذرات به شکل کروی بوده و بدون تخلخل اند. خصوصیات مهم پودرهای سیلیس مورد استفاده در جدول (۲) نشان داده شده است.

۲-۲- تهیه نانوکامپوزیتها

گرانول پلی اتیلن ترفتالات و ذرات نانوسیلیس هریک به طور جداگانه در آون به مدت ۲۴ ساعت و در ۱۱۰ درجه سانتیگراد خشک شدند. غلظت ۵٪ از نانوسیلیسها نسبت به وزن

جدول ۱- خواص گرانول پلی اتیلن ترفتالات مورد استفاده در این تحقیق

ویسکوزیته ذاتی (IV)	L*	b*	تعداد گروههای انتهایی کربوکسیل (میلی مول بر کیلوگرم)	میزان آب	میزان دی اکسید تیتانیوم
۰/۶ - ۰/۶۶	۹۰ <	۴/۲ >	۳۰	۰/۲۵ %	۰/۴ - ۰/۰۳

جدول ۲- خصوصیات نانوسیلیسهای به کار رفته در این پژوهش

انواع نانوسیلیس	Aerosil R 972	Aerosil TT 600	Aerosil 200
	Hydrophobic	Hydrophilic (2)	Hydrophilic (1)
سطح تماس (m ² /g) (Brunauer- Emmett-Teller)	۱۱۰±۲۰	۲۰۰±۵۰	۲۰۰±۲۵
اندازه ذرات (nm)	۱۶	۴۰	۱۲
کاهش وزن در احتراق (%)	≤۲	≤۲/۵	≤۱
pH در ۰/۴ از محلول	۳/۶-۵/۵	۳/۶-۴/۵	۳/۷-۴/۷
دانسیته (g/cm ³)	در حدود ۵۰	در حدود ۶۰	در حدود ۵۰
رطوبت (%)	<۰/۵	≤۲/۵	≤۱/۵
خلوص (درصد نانوسیلیس)	≥۹۹/۸	≥۹۹/۸	≥۹۹/۸
میزان کربن (%)	۰/۷-۱/۳	-	-
میزان Al ₂ O ₃ (%)	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵
میزان Fe ₂ O ₃ (%)	<۰/۰۳	<۰/۰۳	<۰/۰۳
میزان TiO ₂ (%)	<۰/۰۳	<۰/۰۳	<۰/۰۳
میزان HCl (%)	<۰/۰۲۵	<۰/۰۲۵	<۰/۰۲۵
میزان ناخالصی (%)	<۰/۰۵	<۰/۰۵	<۰/۰۵

کلی هر مخلوط ۴۰ گرم بوده است. برای تهیه فیلمهای نانوکامپوزیتی، از دستگاه پرس آزمایشگاهی استفاده شد و نمونه‌ها در فشار ۴۰۰۰۰ Psi به فیلم تبدیل شدند. دمای صفحات بالا و پایین دستگاه پرس در ۲۶۰ درجه سانتیگراد تنظیم گردید. ضخامت تمام فیلمهای تهیه شده در حدود ۱۴ میکرون می‌باشد. لازم به ذکر است که برای جلوگیری از ایجاد هرگونه طرح و شکل در سطح فیلمهای تهیه شده و جلوگیری از چسبندگی صفحات پرس به پلیمر از کاغذ نسوز مقاوم به گرمایی زیاد استفاده شد که بدون هیچ‌گونه طرحی در سطح بود.

پلی استر خالص برای تهیه نانوکامپوزیتهای پلی اتیلن ترفتالات-سیلیس به کار رفت. این غلظت با توجه به توصیه نویسندگان مختلف به عنوان غلظت مؤثر و بهینه برای ایجاد خواص مناسب در نانوکامپوزیت پلی اتیلن ترفتالات-سیلیس استفاده شد [۱۱-۱۳]. دستگاه مورد استفاده مخلوط کن (داخلی) گرمایی با نام تجاری Brabender PL 2000 Plasticorder از کشور آلمان برای تهیه مخلوطهای پلیمری به کار گرفته شد. فرایند مخلوط مواد در دانشگاه تربیت مدرس انجام شد. به منظور ایجاد ویسکوزیته مناسب در مخلوطها، دمای ذوب در ۲۵۵ درجه سانتیگراد تنظیم شد. با توجه به ظرفیت دستگاه، وزن

۲-۳- بررسی نمونه‌ها

۲-۳-۱- مشاهده سطح نمونه‌های کامپوزیت با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی

برای بررسی میزان پستی، بلندی و زبری در سطح نمونه‌ها، از میکروسکوپ اتمی با نام تجاری SPM با روش تماسی ساخت شرکت Park Scientific Instrument از کشور کره جنوبی استفاده شد.

۲-۳-۲- مطالعه نحوه تجزیه گرمایی نمونه‌های نانوکامپوزیتی

برای بررسی میزان تجزیه گرمایی نمونه‌های نانوکامپوزیتی از دستگاه Perkin Elmer با استفاده از نرم افزار Pyris diamond SII استفاده شد. بدین منظور ۵ گرم از نمونه‌ها تحت گاز نیتروژن و با سرعت ۵ درجه بر دقیقه گرما داده شدند. دمای شروع عملیات از دمای اطاق الی ۶۰۰ درجه سانتیگراد بوده است.

۲-۳-۳- بررسی خواص گرمایی- مکانیکی از نمونه‌ها

میزان مدول کششی و مدول اتلاف تحت گرما در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه DMA-Triton Tritec 2000 ساخت شرکت Netzsch اندازه‌گیری انجام شد. نرخ گرمادهی نمونه‌ها ۵ درجه بر دقیقه و فرکانس عملیات در ۱ هرتز ثابت نگهداشته شد. دمای شروع عملیات از ۱۰۰- الی ۲۰۰ درجه سانتیگراد متغیر بوده است.

۲-۳-۴- مشاهده سطح نانوکامپوزیتها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی

میکروسکوپ الکترونی استفاده شده با نام LEO 440i می‌باشد که ۳۰۰۰۰۰ برابر بزرگنمایی و دقت ۳/۵ نانومتر را دارد. این محصول ساخت مشترک کشورهای آلمان و سوئیس می‌باشد. عمل روکش دادن سطح فیلمها با تبخیر عنصر طلا تحت خلاء انجام شد. سپس عکسبرداری از سطح فیلمها در میکروسکوپ تحت خلاء انجام شد.

۲-۳-۵- بررسی نوع عناصر در سطح نانوکامپوزیتها

بررسی عناصر موجود در سطح فیلمها با استفاده از پردازشگر انرژی پخش شده اشعه X با نام تجاری LEO 440i متصل به میکروسکوپ الکترونی انجام شد.

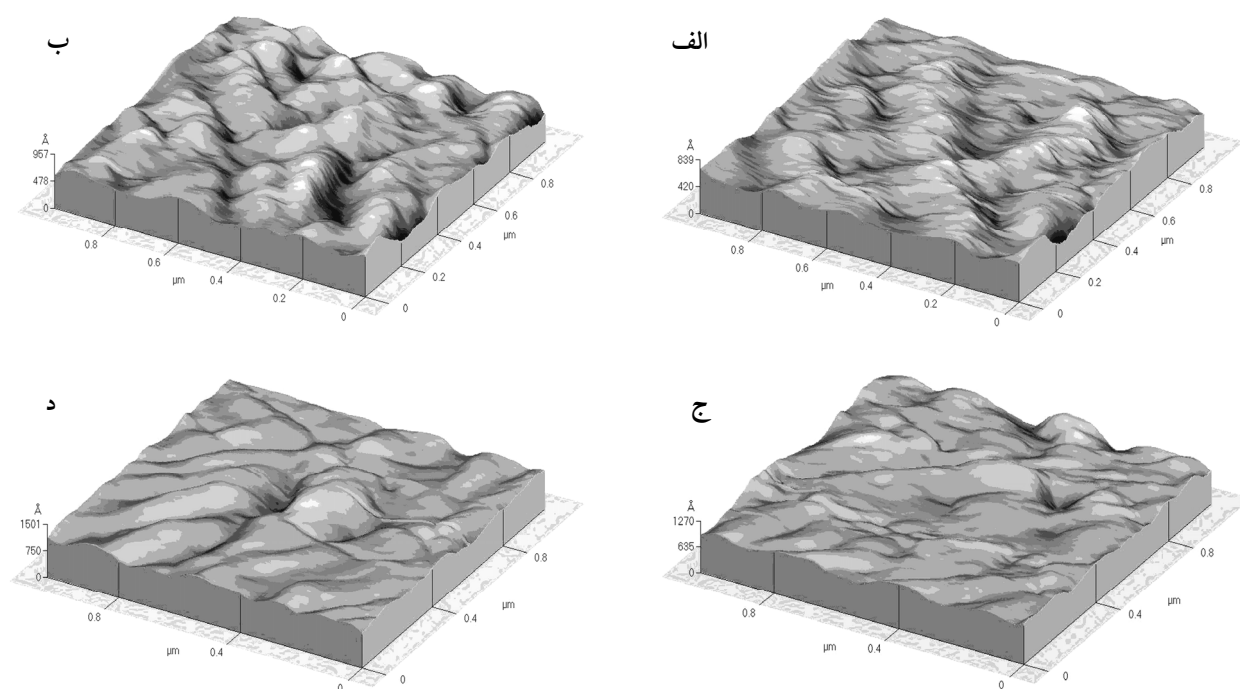
۲-۳-۶- اندازه‌گیری انعکاس نمونه‌ها در ناحیه مرئی- ماوراء بنفش

برای اندازه‌گیری میزان جذب و انعکاس نمونه‌های رنگ نشده در نواحی ماوراء بنفش و مرئی از اسپکتروفوتومتر با نام تجاری Cary 500 UV-Vis-NIR ساخت شرکت Varian از کشور آمریکا استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی خواص سطح توسط میکروسکوپ اتمی

شکلهای (۱) و (۲) خصوصیات سطحی فیلمهای پلی استر، پلی استر- نانوسیلیس را در غلظتهای ۵٪ از نانوسیلیسها توسط میکروسکوپ اتمی در سه و دو بعد نشان می‌دهد. فیلم پلی‌استر خالص سطحی نسبتاً صاف را نشان می‌دهد در صورتی که کامپوزیت‌های پلی استر- نانوسیلیس افزایش زبری سطح را در مقایسه با پلی استر خالص نشان می‌دهد. نتایج بیشتر در مورد مقادیر R_a (میانگین زبری سطح) و RMS (مربع میانگین زبری) در نانوکامپوزیت‌های پلی استر- سیلیس در جدول (۳) نشان داده شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که مقادیر زبری در نانوکامپوزیت پلی استر- نانوسیلیس آبریز در مقایسه با سایر نانوکامپوزیت‌های پلی استر- سیلیس کمتر است. در بسیاری از تحقیقات انجام شده برای اصلاح خصوصیات سطحی و داخلی کامپوزیت‌های پلیمری از افزودنی‌های معدنی استفاده شده است [۱۴، ۱۵ و ۱۷]. عموماً قابلیت مهاجرت مواد افزودنی به سطح پلیمرها به عوامل مختلفی شامل اندازه ذرات، قابلیت جابجایی ماده، نوع گروههای فعال انتهایی، ساختار و نحوه آرایش یافتگی مولکولی آنها بستگی دارد. به‌علاوه انتخاب صحیح مواد افزودنی با خصوصیت‌های مناسب سبب ایجاد خواص آبدوستی و

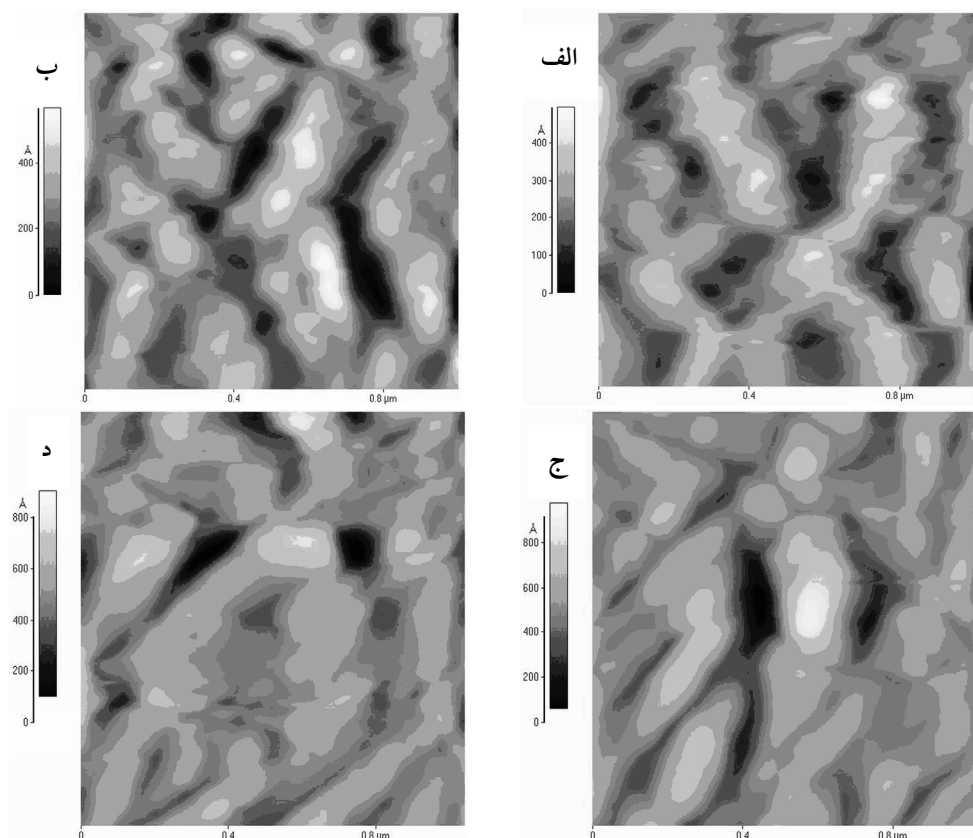


شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی سه بعدی از نانوکامپوزیتهای پلی استر- سیلیس تهیه شده: الف) پلی استر خالص، ب) نانوکامپوزیت پلی استر- ۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۱، ج) نانوکامپوزیت پلی استر- ۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۲، د) نانوکامپوزیت پلی استر- ۵٪ نانوسیلیس آبریز

۳-۲- بررسی مقاومت گرمایی

جدول (۴) و شکل (۳) نشان‌دهنده تجزیه گرمایی نانوکامپوزیتهای پلی استر- سیلیس در غلظت ۵٪ از نانوذرات در دماهای مختلف می‌باشد. کاهش وزن در نانوکامپوزیتهای پلی استر تا دمای ۳۱۵ درجه سانتیگراد مشابه پلی استر خالص بوده و تغییر چندانی در منحنی‌ها تا این دما مشاهده نمی‌شود. پس از این دما، دمای تجزیه اولیه پلی استر (T_D^1) در اثر افزودن نانوسیلیس افزایش یافته است و نوع نانوسیلیس به کار رفته نقش مهمی در چگونگی تجزیه گرمایی پلی استر دارد. دمای اولیه تجزیه پلی استر و دمای به دست آمده در ۵٪ (T_D^5) از کاهش وزن پلی استر به ترتیب بین ۳۲۸-۳۴۲ و ۳۹۳-۴۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشند که بستگی به آبدوستی یا آبریزی نانوذرات سیلیس دارد. نانوکامپوزیتهای پلی استر- سیلیس آبدوست کاهش وزن در دماهای نزدیکی را نشان دادند. وزن باقیمانده نانوکامپوزیت در ۶۰۰ درجه سانتیگراد ($Wt_{R(600)}^{600}$) در تمام

آبریزی در سطح پلیمرها شده در صورتی که خصوصیات داخلی کامپوزیت تغییری نخواهد داشت. همان‌طور که در مطالعه طیفهای مادون قرمز مشاهده شد، ذرات نانوسیلیس برهمکنش با زنجیرهای پلیمری در بستر کامپوزیت دارند. لیکن به نظر می‌رسد که این برهمکنشها انرژی لازم برای توزیع یکنواخت ذرات نانوسیلیس در بستر پلیمر را ندارند. زنجیرهای پلی استر سازگاری بیشتری را با ذرات نانوسیلیس آبریز در مقایسه با انواع آبدوست آن نشان دادند. به این دلیل که میزان زبری کامپوزیت آبریز کمتر از نوع آبدوست بوده که نشان‌دهنده عدم مهاجرت آنها به سطح کامپوزیت و سازگاری آنها با زنجیرهای پلی استر در بستر است. در تمام نانوکامپوزیتهای ذرات نانو به دلیل سطح تماس زیاد به آسانی قابلیت تجمع دارند. این نتیجه در نانوکامپوزیتهای آبدوست پلی استر- سیلیس مشاهده شده است. سایر محققان این پدیده را در پوششهای آلی چند لایه با ذرات نانوسیلیس مشاهده کرده‌اند [۲۲].



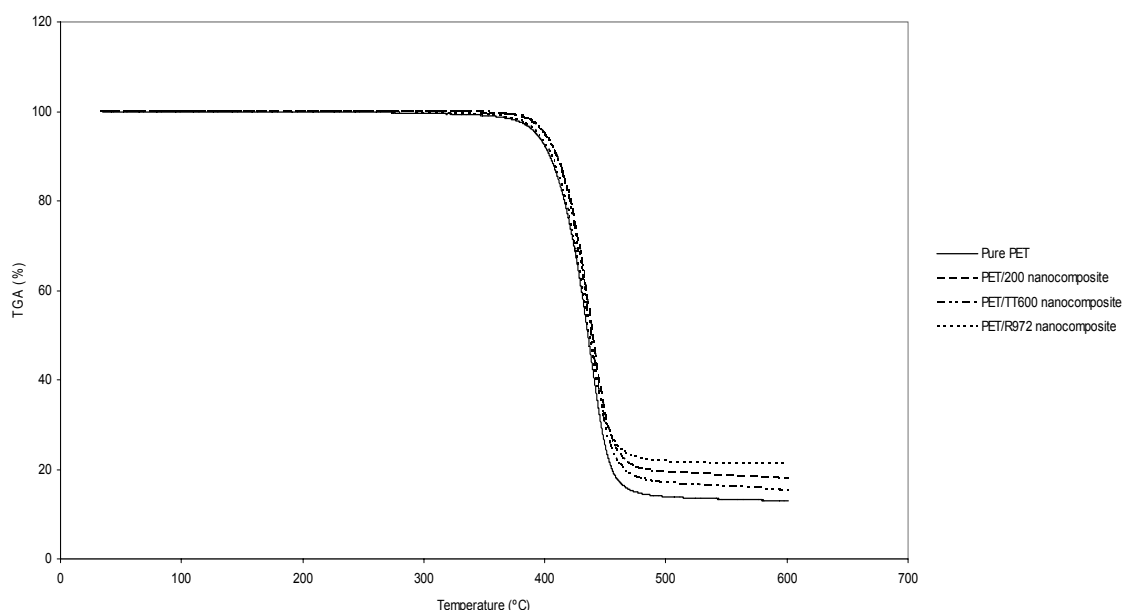
شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی دو بعدی از نانوکامپوزیتهای پلی استر- سیلیس تهیه شده: الف) پلی استر خالص، ب) نانوکامپوزیت پلی استر- ۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۱، ج) نانوکامپوزیت پلی استر- ۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۲، د) نانوکامپوزیت پلی استر- ۵٪ نانوسیلیس آبگریز

جدول ۳- مقادیر زبری سطح در نانوکامپوزیتهای پلی استر- سیلیس در این پژوهش

نمونه	مربع میانگین زبری ($\text{\AA}$)	میانگین زبری سطح (R_a) برحسب ($\text{\AA}$)
پلی استر خالص	۷۰/۱	۵۶/۹
پلی استر- ۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۱	۹۲/۷	۷۳/۸
پلی استر- ۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۲	۱۰۹	۸۰/۲
پلی استر- ۵٪ نانوسیلیس آبگریز	۹۱/۲	۶۷/۴

جدول ۴- خصوصیات گرمایی نانوکامپوزیتهای تهیه شده پلی استر با استفاده از دستگاه اندازه گیری مقاومت گرمایی

نمونه	T_D^5 ($^{\circ}\text{C}$)	T_D^i ($^{\circ}\text{C}$)	$Wt_{R}^{600^{\circ}}$ (%)
پلی استر خالص	۳۹۳/۲	۳۱۵/۴	۱۳
پلی استر- ۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۱	۳۹۹/۷	۳۴۲/۷	۱۸
پلی استر- ۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۲	۴۰۰/۴	۳۳۸/۱	۱۶
پلی استر- ۵٪ نانوسیلیس آبگریز	۳۹۴/۸	۳۲۸/۴	۲۲

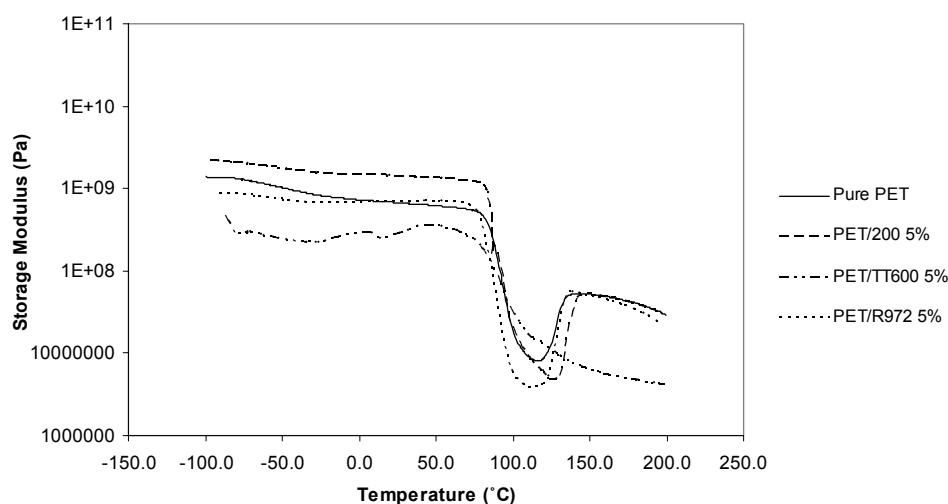


شکل ۳- تجزیه گرمایی نانوکامپوزیتهای پلی استر- سیلیس در غلظت ۵٪ از نانوذرات

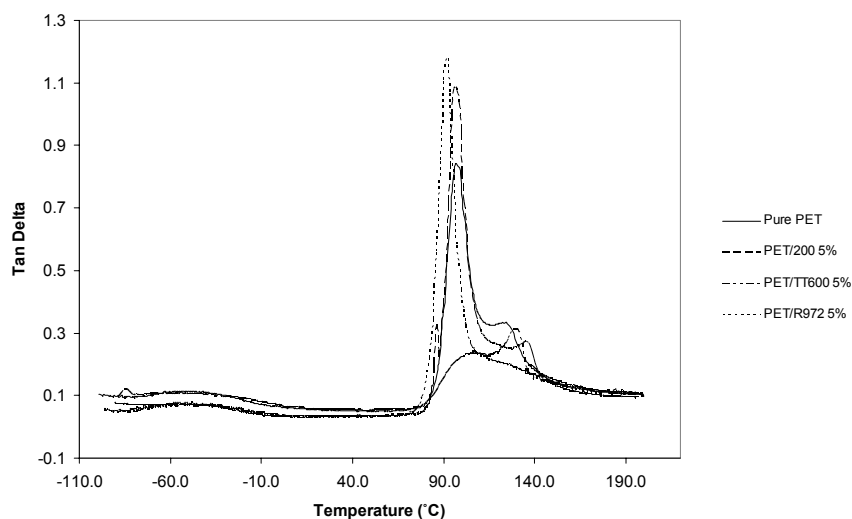
۳-۳- بررسی خواص گرمایی- مکانیکی

آزمایش خواص گرمایی- مکانیکی عموماً به منظور بررسی برهمکنشهای درون ساختاری نانوکامپوزیتهای به کار می رود و نتایج مربوط به مدول ذخیره در برابر دما در نانوکامپوزیتهای پلی استر- ۵٪ سیلیس در شکل‌های (۴) و (۵) مشاهده می شود. مدول ذخیره در پلی استرخالص و نانوکامپوزیتهای سیلیس در ناحیه گرمایی ۱۰۰- الی ۱۰۰ درجه سانتیگراد کاملاً متفاوت بوده و در پلی استر خالص و نانوکامپوزیت پلی استر- ۵٪ سیلیس آبدوست ۱ در مقایسه با نانوکامپوزیتهای پلی استر- ۵٪ سیلیس آبدوست ۲ و پلی استر- ۵٪ سیلیس آبریز کاهش تدریجی را نشان داد که نشان دهنده استراحت در ناحیه آبرف در این نانوکامپوزیتهای است. کاهش ناگهانی در میزان مدول ذخیره در دمای کمتر از ۹۰ درجه سانتیگراد در تمام نانوکامپوزیتهای ناشی از دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) است. افزایش در میزان مدول در دمای حدوداً ۱۴۰ درجه سانتیگراد در پلی استر خالص و نانوکامپوزیتهای پلی استر- سیلیس آبدوست ۱ و پلی استر- نانوسیلیس آبریز مربوط به تشکیل کریستالها در ساختار پلی استر است. کاهش در میزان مدول ذخیره شده

نانوکامپوزیتهای پلی استر- سیلیس نسبت به پلی استر خالص افزایش یافت که از ۱۸ الی ۲۲٪ متغیر است. افزایش میزان خاکستر باقیمانده پلیمر می تواند نشان دهنده افزایش مقاومت گرمایی نانوکامپوزیتهای پلی استر- سیلیس باشد که در نتیجه وجود ذرات نانوسیلیس است. نانوسیلیس آبدوست ۲ در مقایسه با نانوسیلیس آبدوست ۱ جذب رطوبت بالاتری داشته و در نتیجه در اثر گرمادهی، نمونه حاوی این نوع سیلیس درصد رطوبت بیشتری را از دست داده و کاهش وزن بیشتری در مقایسه با نمونه حاوی نانوسیلیس آبدوست ۱ خواهد داشت به علاوه نمونه‌های حاوی سیلیس آبدوست دارای درصد جذب رطوبت بالاتری نسبت به نمونه حاوی سیلیس آبریزند و در نتیجه در اثر گرمادهی کاهش وزن بیشتری در مقایسه با نمونه حاوی سیلیس آبریز خواهند داشت و درصد خاکستر باقیمانده در آنها کاهش می یابد. میزان بهبود در مقاومت گرمایی پلی استر بستگی به نوع سیلیس به کار رفته و میزان توزیع ذرات در بستر پلی استر دارد. به علاوه میزان برهمکنش بین ذرات نانوسیلیس و زنجیرهای پلی استر در افزایش مقاومت کامپوزیت در برابر گرما مؤثر است.



شکل ۴- مدول اتلاف نانوکامپوزیتهای پلی استر- سیلیس در غلظت ۵٪ از نانوذرات



شکل ۵- Tan delta در نانوکامپوزیتهای پلی استر- سیلیس در غلظت ۵٪ از نانوذرات

هیدروژنی بین آنها با زنجیرهای پلی استر سبب عدم تشکیل هسته‌های کریستال و رشد هسته شده و تمایل به تشکیل توده‌ها در این نانوکامپوزیتها بیشتر مشاهده می‌شود. به دلیل خاصیت هسته‌گذاری قوی توسط نانوسیلیس فضای کمی در بستر نانوکامپوزیتها برای رشد گویچه‌ها وجود دارد و در نانوکامپوزیتهای سیلیس آبدوست گویچه‌هایی تکمیل نشده به وجود می‌آید که برخواص گرمایی مکانیکی نانوکامپوزیت حاصل تأثیر می‌گذارد. به علاوه آبدوستی یا آبگریزی نانوسیلیس

در دماهای بالاتر از ۱۴۰ درجه سانتیگراد در نانوکامپوزیتهای سیلیس مربوط به ناحیه قبل از ذوب شدن پلیمر است. لیکن در دماهای بالاتر از ۱۴۰ درجه سانتیگراد تغییر متفاوتی در مدول ذخیره شده برای نانوکامپوزیت پلی استر- سیلیس آبدوست ۲ مشاهده شده است که نشان‌دهنده نیروهای واندروالس بین نانوسیلیس آبگریز و زنجیرهای پلی استر است. به عبارت دیگر نانوسیلیس‌های آبدوست توزیع نایک‌نواختی در بستر پلی استر در مقایسه با نانوسیلیس آبگریز دارند و شدت برهمکنشهای

عامل دیگری است که بر خواص نانوکامپوزیتها مؤثر است. مطابق توصیه شرکت تولیدکننده نانوسیلیسهای مورد استفاده در این پژوهش، نانوسیلیس آبدوست ۲ تمایل زیادی به ایجاد توده در بستر پلیمرها داشته و خاصیت آبدوستی آن در مقایسه با نانوسیلیس ۱ بیشتر است. میانگین اندازه اولیه ذرات نانوسیلیس آبدوست ۲ برابر با ۴۰ نانومتر است، در صورتی که در اندازه ذرات نانوسیلیس ۱، ۱۶ نانومتر است. منحنی مدول ذخیره نانوسیلیس آبدوست ۲ روند متفاوتی نسبت به سایر کامپوزیتهای حاوی سیلیس داشته است. آبدوستی نانوسیلیس ۲ بیشتر از ذرات نانوسیلیس ۱ است لذا در نمونه حاوی این نوع سیلیس به دلیل برهمکنش بیشتر بین زنجیرهای پلی استر و نانوذرات سیلیس از طریق پیوندهای هیدروژنی امکان تشکیل هسته‌های کریستال و انتقال زنجیرها به هسته و رشد کریستالها مشکل شده است این روند سبب شده است که در محدوده دمایی ۱۰۰ الی ۱۱۰ درجه سانتیگراد امکان افزایش درصد بلورینگی نانوکامپوزیت سیلیس آبدوست ۲ وجود نداشته و افزایش میزان مدول اتلاف بعد از دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد در این نوع کامپوزیت دیده نمی‌شود [۳۳و۳۴]. نتایج حاصل از این آزمایش نتایج آزمون گرمایی TGA را تأیید می‌کند [۳۵]. با توجه به این آزمایش می‌توان نتیجه گرفت که برهمکنشهای قوی بین ذرات آبدوست سیلیس با زنجیرهای پلی استر مانع از تشکیل کریستالهای کامل در کامپوزیت و حصول خواص مناسب گرمایی است در صورتی که خواص گرمایی مناسبی در نانوکامپوزیت حاوی سیلیس آبریز مشاهده شده است [۳۶و۳۷].

در نانوکامپوزیتهای سیلیس بیشترین میزان $Tan \theta$ در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد حاصل شده است که مربوط به نقطه T_g است. مقادیر $Tan \theta$ در ناحیه T_g برای نانوکامپوزیتهای پلی استر- سیلیس آبدوست ۱ و پلی استر- سیلیس آبریز بیشتر از فیلم پلی استر خالص و نانوکامپوزیت پلی استر- سیلیس آبدوست ۲ است. این افزایش می‌تواند در نتیجه رفتار الاستیکی نانوسیلیس ۱ و خصوصیات سطحی نانوسیلیس

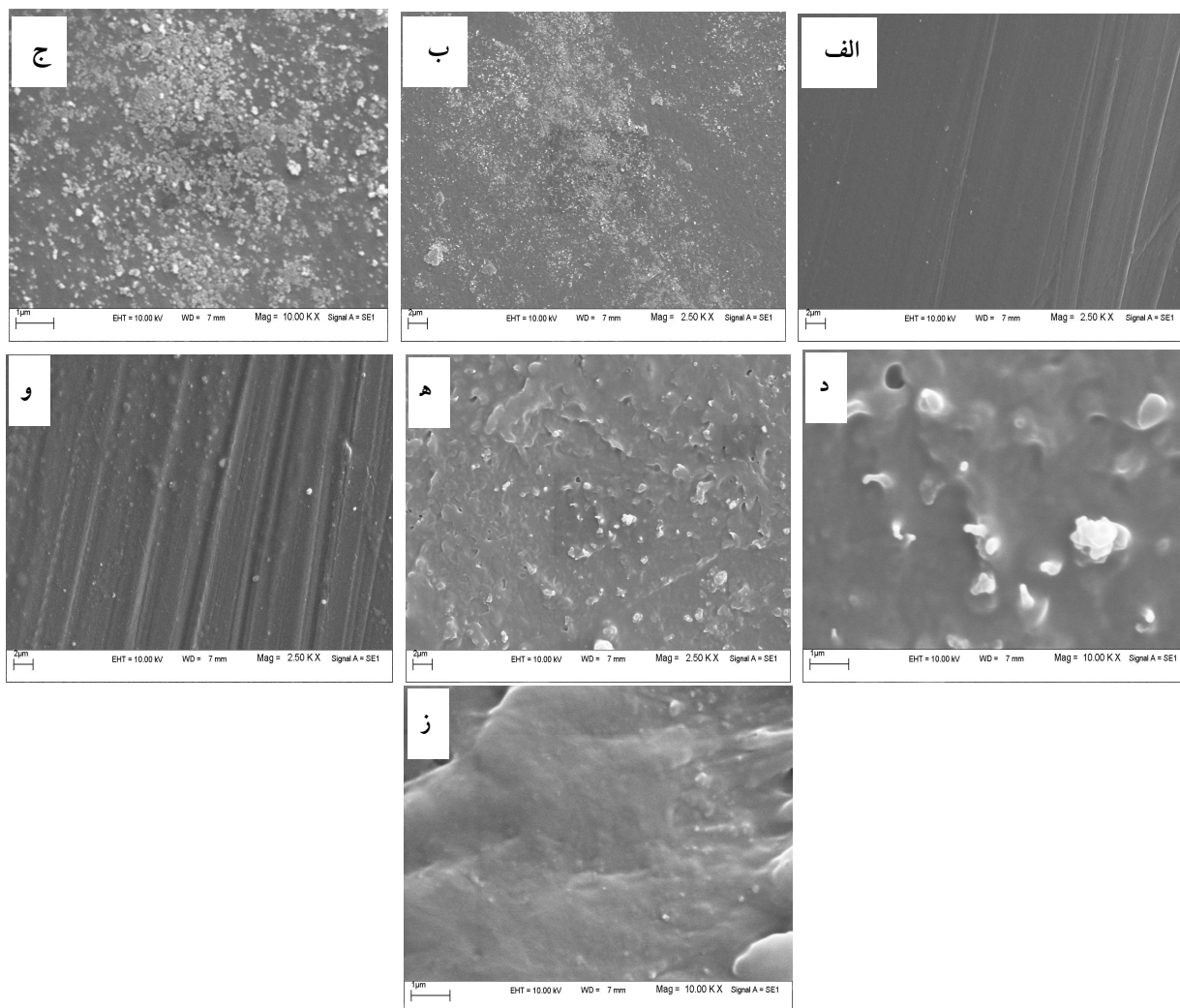
آبریز باشد که برهمکنشهای پلی استر و سیلیس را تحت تأثیر قرار داده و سبب کاهش حرکت زنجیرهای پلی استر در نواحی آمرف شده است. باریک‌تر شدن پیک $Tan \theta$ برای نمونه کامپوزیت حاوی نانوسیلیس با آبدوستی بیشتر به معنی کاهش حرکات شبه ویسکوز زنجیرهای پلی استر ناشی از وقوع برهمکنشهای هیدروژنی که با عدم امکان کریستاله شدن آن نیز مطابقت دارد [۳۸]. پیکهای دیگر ظاهر شده در دماهای بالاتر در ناحیه گرمایی ۱۲۰ الی ۱۴۰ درجه سانتیگراد ناشی از افزایش در میزان اتلاف مکانیکی ناشی از کریستالیزاسیون در ساختار پلی استر است. شدت و دمای پیکها با توجه به نوع نانوسیلیس به کار رفته در نانوکامپوزیتها با یکدیگر متفاوت است [۳۹و۴۰].

۳-۴- بررسی سطح نانوکامپوزیتها با میکروسکوپ الکترونی

شکل (۶) تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح فیلم پلی استر خالص و نانوکامپوزیتهای پلی استر- سیلیس را نشان می‌دهد. برخلاف فیلمهای پلی استر خالص و پلی استر- سیلیس آبریز با سطحی نسبتاً یکنواخت، در سطح نانوکامپوزیتهای پلی استر- سیلیس آبدوست تمایل ذرات سیلیس به تجمع وجود دارد در نتیجه میزان زبری سطح نانوکامپوزیت افزایش یافته که با نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی مطابقت دارد.

۳-۵- بررسی عناصر موجود در سطح نانوکامپوزیتها

برای بررسی عناصر شیمیایی در سطح فیلم پلی استر خالص و نانوکامپوزیتهای پلی استر- سیلیس از اشعه X حاصل از عکسبرداری میکروسکوپ الکترونی استفاده شد که در شکل (۷) نشان داده شده است. پیکهای طلا نشان‌دهنده پوشش دهی کامل سطح نانوکامپوزیتهای پلی استر می‌باشد. همان‌طور که در طیف‌های فیلم پلی استر خالص مشاهده می‌شود هیچ پیکی از عناصر سیلیس و آلومینیوم در سطح فیلم وجود ندارد. با توجه به طیفهای حاصل از نانوکامپوزیت



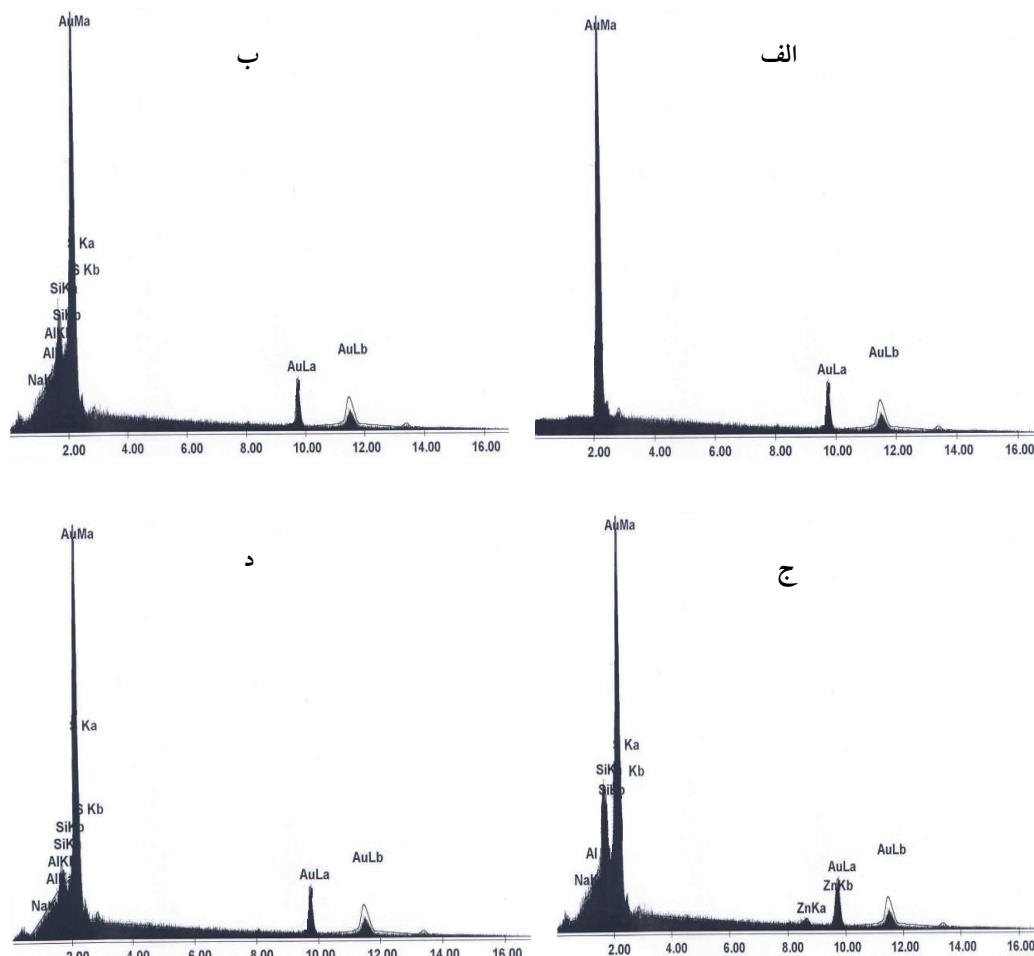
شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نانوکامپوزیتهای پلی استر- سیلیس تهیه شده: الف) پلی استر خالص، ب، ج) نانوکامپوزیت پلی استر- ۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۱ با بزرگنمایی ۲/۵ KX و ۱۰ KX، د و ه) نانوکامپوزیت پلی استر- ۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۲ با بزرگنمایی ۲/۵ KX و ۱۰ KX، و، ز) نانوکامپوزیت پلی استر- ۵٪ نانوسیلیس آبریز با بزرگنمایی ۲/۵ KX و ۱۰ KX ($K=1000$)

آبریز با توجه به مقادیر اندازه گیری شده است. این نتیجه توسط محققان دیگر نیز حاصل شده است [۱۷-۱۹].

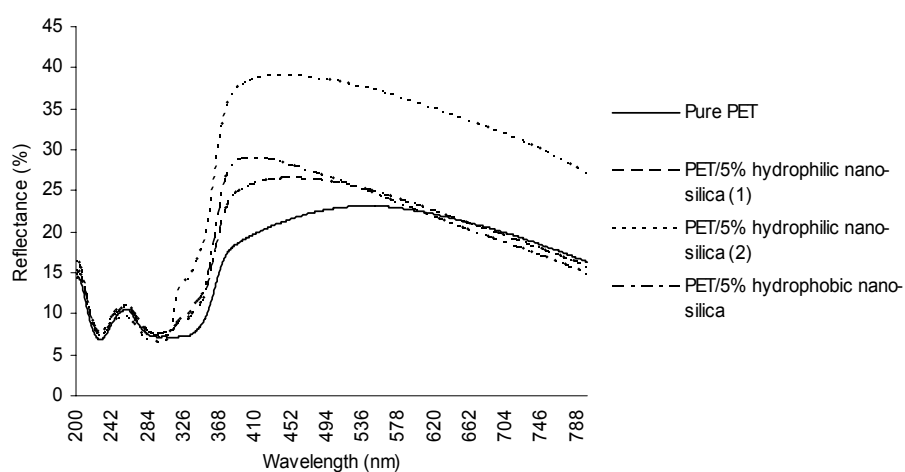
۳-۶- خواص نوری نانوکامپوزیتهای

شکل (۸) طیف انعکاسی نانوکامپوزیتهای پلی استر- سیلیس را در مقایسه با فیلم پلی استر خالص نشان می دهد. لازم به ذکر است که ضخامت فیلمهای تهیه شده برای مطالعه خواص نوری در حدود ۱۴ میکرون بوده و فیلمهای پلی استر- سیلیس شفاف و سفید رنگ بوده ولی کامپوزیتهای پلی استر- رس کمی

پلی استر- سیلیس می توان مشاهده نمود که برهمکنش مناسب بین ذرات نانوسیلیس آبریز با زنجیرهای مولکولی پلی استر و سازگاری آنها با یکدیگر سبب وجود میزان کمتری از عناصر آلومینیوم و سیلیس در سطح این نانوکامپوزیت در مقایسه با نانوکامپوزیتهای پلی استر- سیلیس آبدوست شده است. همان طور که قبلاً اشاره شد، وجود گروههای هیدروکسیل در سطح سیلیسهای آبدوست ۱ و ۲ و عدم برهمکنش مناسب آنها با زنجیرهای پلی استر سبب افزایش تمایل آنها به تجمع در سطح کامپوزیت در مقایسه با کامپوزیت پلی استر- سیلیس



شکل ۷- مقادیر عناصر مختلف در نانوکامپوزیتهای پلی استر- سیلیس تهیه شده: الف) پلی استر خالص، ب) نانوکامپوزیت پلی استر- ۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۱، ج) نانوکامپوزیت پلی استر- ۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۲، د) نانوکامپوزیت پلی استر- ۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۳



شکل ۸- منحنی های انعکاسی از نانوکامپوزیتهای پلی استر خالص، پلی استر- ۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۱، پلی استر- ۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۲ و ۳

ته‌رنگ زرد داشتند. همان‌طور که در منحنی‌ها مشاهده می‌شود، انعکاس نانوکامپوزیت پلی استر-سیلیس ۲ بیشتر از سایر نانوکامپوزیت‌های سیلیس بوده و در نواحی طیفی از ۷٪ تا ۴۰٪ متغیر است. این پدیده می‌تواند در اثر انعکاس بیشتر توسط ذرات بزرگ‌تر این نوع سیلیس در ناحیه مرئی باشد. مقادیر انعکاسی تمام کامپوزیت‌های سیلیس در طول موج ناحیه ۴۰۰ الی ۸۰۰ نانومتر کاهش یافته است. سه نوع ماده معدنی به‌کار رفته در این نانوسیلیس بوده که حاوی ۹۹/۸٪ از عنصر سیلیس است. سیلیس ماده‌ای با خواص نوری نیمه شفاف بوده که دارای ضریب انعکاسی نسبتاً زیادی است و سطح آن بخش زیادی از تشعشع را در ناحیه ۳۰۰ الی ۸۰۰ نانومتر انعکاس می‌دهد. زمانی که نانوسیلیس به بستر پلی استر وارد می‌شود، شدت انعکاس نور در ناحیه مرئی افزایش می‌یابد. لیکن در طول موج‌های ۳۶۰ الی ۴۰۰ نانومتر افزایش بیشتری در انعکاس در تمام فیلم‌ها دیده می‌شود. میزان افزایش در کامپوزیت‌های حاوی سیلیس در مقایسه با پلی استر خالص بیشتر است.

در تحقیقات انجام شده توسط محققان مختلف مشاهده شده است که افزایش انعکاس در طول موج‌های کمتر ناحیه مرئی عمدتاً توسط ذرات نانو امکان‌پذیر است. به‌علاوه پدیده انتشار لومینسانس نوری که تأخیر یک یا چند نانوثانیه نور تعریف شده، توسط انواع مواد و کامپوزیت‌های حاوی سیلیس مشاهده شده است [۱۵-۱۸]. برخی از محققان اثبات کرده‌اند که حضور گروه‌های هیدروکسیل در سطح ذرات سیلیس به‌کار رفته در پوشش‌های آلی و معدنی بر روی پلیمرها و سطوح مختلف این انتشار را نشان می‌دهد [۲۷ و ۲۹]. خصوصیات سطحی کامپوزیت پلی استر عامل دیگری است که در نحوه انعکاس نور مؤثر است. با توجه به نتایج حاصل از نانوکامپوزیت‌های سیلیس،

مراجع

وجود نانوسیلیس آبدوست ۲ در سطح پلی استر میزان زبری سطح را به‌دلیل اندازه بزرگ‌تر ذرات و افزایش تجمع در سطح افزایش داد که در رفتار نانوکامپوزیت حاصل مؤثر بوده و میزان انعکاس در ناحیه مرئی را در مقایسه با سایر کامپوزیت‌های سیلیس افزایش می‌دهد.

نتیجه‌گیری

این تحقیق به منظور اصلاح خواص مختلف پلی استر و مخلوط آن با نانوسیلیسها انجام گرفت. با توجه به نتایج خواص سطحی و میکروسکوپی پلیمر پس از ترکیب با نانومواد تغییر یافت. نتایج میکروسکوپ نیروی اتمی نشان داد که برهمکنش‌های بین ذرات نانوسیلیس آبدوست در سطح در مقایسه با درون ساختار کامپوزیت بیشتر است. میزان زبری سطح با ورود ذرات نانوسیلیس افزایش یافته که میزان افزایش به نوع نانومواد و خصوصیات سطحی آنها و درجه آبدوستی آنها بستگی دارد. این نتیجه توسط اندازه‌گیری عناصر موجود در سطح نیز تأیید شد. نتایج آزمون گرمایی- مکانیکی نشان داد که پیک $\tan \theta$ برای نمونه کامپوزیت حاوی نانوسیلیس با آبدوستی بیشتر باریک‌تر شده است که نشان‌دهنده کاهش حرکات شبه ویسکوز زنجیرهای پلی استر ناشی از وقوع برهمکنش‌های هیدروژنی می‌باشد. با مشاهده طیف اسپکتروفتومتر مرئی- ماوراء بنفش از نانوکامپوزیت‌های پلی استر مشاهده شد که میزان انتشار در سطح کامپوزیت‌های آبدوست از نوع آبگریز بیشتر بوده که نشان‌دهنده افزایش تجمع ذرات آبدوست سیلیس در سطح پلی استر در مقایسه با نوع‌های آبگریز است.

1. Sinha Ray, S., and Okamoto, M., "Polymer/layered Silicate Nanocomposites: a review from Preparation to Processing", *Progress in Polymer Science*, Vol. 28, pp. 1539-1641, 2003.
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", *Thermochimica Acta*, Vol. 453, pp. 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", *Thermochimica Acta*, Vol. 454, pp. 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", *Journal of Friction and Wear*, Vol. 28, pp. 457–475, 2007.
 5. Bhat, G., Hegde, R.R., Kamath, M.G., and Deshpande, B., "Nanoclay Reinforced Fibers and Nonwovens", *Journal of Engineering Fibers and Fabric*, Vol. 3, pp. 22–34, 2008.
 6. Njuguna, J., Pielichowski, K., and Desai, S., "Nanofiller-Reinforced polymer Nanocomposites", *Polymer for Advanced Technologies*, Vol. 19, pp. 947–959, 2008.
 7. Ma, J., Xu, J., Ren, J.H., Yu, Z.Z., and Mai, Y.W., "A new Approach to Polymer/Montmorillonite Nanocomposites", *Polymer*, Vol. 44, pp. 4619–4624, 2003.
 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", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 278, pp. 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 Zammarano, M., "ABS/clay Nanocomposites Obtained by a Solution Technique: Influence of Clay Organic Modifiers", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 92, pp. 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*, Vol. 48, pp. 966–974, 2007.
 11. Chung, S.C., Hahm, W.G., and Im, S.S., "Poly(Ethylene Terephthalate)(PET) Nanocomposites Filled with Fumed Silicas by Melt Compounding", *Macromolecular Research*, Vol. 10, pp. 221–229, 2002.
 12. Liu, W., Tian, X., Cui, P., Li, Y., Zhang, K., and Yang, Y., "preparation and Characterization of PET/silica Nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, pp. 1229–1232, 2004.
 13. 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", *Macromolecular Rapid Communication*, Vol. 27, pp. 1199–1205, 2006.
 14. Tian, X., Zhang, X., Liu, W., Zheng, J., Ruan, C., and Cui, P., "Preparation and Properties of Poly(Ethylene Terephthalate)–Silica Nanocomposites", *Journal of Macromolecular Science Physics*, Vol. 45, pp. 507–513, 2006.
 15. He, J.P., Li, H.M., Wang, X.Y., and Gao, Y., "In situ Preparation of Poly(Ethylene Terephthalate)–SiO₂ Nanocomposites", *European Polymer Journal*, Vol. 42, pp. 1128–1134, 2006.
 16. Zheng, H., and Wu, J., "Preparation, Crystallization and Spinnability of Poly(Ethylene Terephthalate)/Silica Nanocomposites", *Journal Of Applied Polymer Science*, Vol. 103 pp. 2564–2568, 2007.
 17. Chae, D.W., and Kim, B.C., "Effects of introducing Silica Particles on the Rheological Properties and Crystallization Behavior of Poly(Ethylene Terephthalate)", *Journal of Material Science*, Vol. 42, pp. 1238–1244, 2007.
 18. Bula, K., Jesionowski, T., Krysztafiewicz, A., and Janik J., "The Effect of Filler Surface Modification and Processing Conditions on Distribution Behaviour of Silica Nanofillers in Polyesters", *Colloid and Polymer Science*, Vol. 285, pp. 1267–1273, 2007.
 19. 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, *Journal of Macromolecular Science Physics*, Vol. 47, pp. 368–377, 2008.
 20. Xanthos, M., *Functional Fillers for Plastics*, Wiley, Weinheim, 2005.
 21. Zhang, M.Q., Rong, M.Z., Zhang, H.B., and Rich, K.F., "Mechanical Properties of Low Nano-Silica Filled High Density Polyethylene Composites", *Polymer Engineering and Science*, Vol. 43, pp. 490–500, 2003.
 22. Boisvert, J.P., Persello, J., and Guyard, A., "Influence of the Surface Chemistry on the Structural And Mechanical Properties of Silica–Polymer Composites", *Journal of Polymer Science Polymer Physics*, Vol. 41, pp. 3127–3138, 2003.
 23. 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", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 87, pp. 1484–1492, 2003.
 24. Garcí'a, M., Rooij, M.D., Winnubst, L., Zyl, W.E.V., and Verweij, H., "Friction and wear Studies on Nylon 6/SiO₂ Nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 92, pp. 1855–1862, 2004.
 25. Rong, M.Z., Zhang, M.Q., Pan, S.L., Lehmann, B., and Friedrich, K., "Analysis of the Interfacial Interactions in Polypropylene/Silica Nanocomposites", *Polymer International*, Vol. 53, pp. 176–183, 2004.
 26. Rong, M.Z., Zhang, M.Q., Pan, S.L., Lehmann, B., and Friedrich, K., "Interfacial Effects in Polypropylene–Silica Nanocomposites", *Journal of*

- Applied Polymer Science*, Vol. 92, pp. 1771–1781, 2004.
27. Xu, N., Zhou, W., and Shi, W., “Preparation and Enhanced Properties of Poly(Propylene)/ Silica-Grafted-Hyperbranched Polyester Nanocomposites”, *Polymer for Advanced Technologies*, Vol. 15, pp. 654–661, 2004.
 28. Guyard, A., Persello, J., Boisvert, J.P., and Cabane, B., “Relationship Between the Polymer/Silica Interaction and Properties of Silica Composite Materials”, *Journal of Polymer Science Polymer Physics*, Vol. 44, pp. 1134–1146, 2006.
 29. 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”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, pp. 218–227, 2007.
 30. Aso, O., Eguiazabal, J.I., and Nazaabal, J., “The Influence of Surface Modification on the Structure And Properties of a Nanosilica Filled Thermoplastic Elastomer”, *Composite Science and Technology*, Vol. 67, pp. 2854–2863, 2007.
 31. Lin, O.H., Akil, H.M., and Ishak, Z.A.M., “Characterization and Properties of Activated Nanosilica/Polypropylene Composites with Coupling Agents”, *Polymer Composites*, Vol. 30, pp. 1693–1700, 2009.
 32. Xu, X., Li, B., Lu, H., Zhang, Z., and Wang, H., “The Effect of the Interface Structure of Different Surface-Modified Nano-Sio₂ on the Mechanical Properties of Nylon 66 Composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 107, pp. 2007–2014, 2008.
 33. Chen, X., You, B., Zhou, S., and Wu, L., “Surface and Interface Characterization of Polyester-Based Polyurethane/Nano-Silica Composites”, *Surface and Interface Analysis*, Vol. 35, pp. 369–374, 2003.
 34. Stamm, M., *Polymer surfaces and interfaces*, Springer, Dresden, 2008.
 35. Brezinski, D.R., *An infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry*, Pennsylvania, 1991.
 36. Hinder, S.J., Loweb, C., Maxted, J.T., and Watts, J.F., “Migration and Segregation Phenomena of a Silicone Additive in a Multilayer Organic Coating”, *Progress in Organic Coating*, Vol. 54, pp. 104–112, 2005.
 37. Mohan, J., *Organic Spectroscopy: Principle & Application*, Mehra, New Delhi, 2000.
 38. Pouchert, C., *The Aldrich library FTIR Spectra*, Aldrich chemical company, Milwaukee, 1985.
 39. Schmid, G. H., *Organic Chemistry*, McGraw Hill, St. Louis, 1996.
 40. Vega-Baudrit, J., Navarro-Banon, V., Vazquez, P., and Martin-Martinez, J.M., Addition of Nanosilicas with Different Silanol Content to Thermoplastic Polyurethane Adhesives, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 26, pp. 378–387, 2006.
 41. Vega-Baudrit, J., Sibaja-Ballester, M., Vázquez, P., Torregrosa-Macia, R., and Martín-Martínez, J.M., “Properties of Thermoplastic Polyurethane Adhesives Containing Nanosilicas with Different Specific Surface Area and Silanol Content”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 27, pp. 469–479, 2007.