

بررسی اثر سازگار کننده سیلانی بر خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت‌های الیاف خمیر کاغذ و پلی (وینیل کلرید)

Investigation of Silane Coupling Agent on Physical and Mechanical Properties of PVC/Cellulose (PVC/Pulp Paper) Fiber Composite

علیرضا شاکری*، سیدعلی هاشمی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۰/۱۰/۲۴، پذیرش: ۸۷/۱۲/۲۱

چکیده

در این پژوهش، کامپوزیت‌های پلی وینیل کلرید با ۲۰ تا ۳۰ درصد وزنی الیاف خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی تهیه و خواص مکانیکی و فیزیکی کامپوزیت بررسی شد. برای سازگار سازی PVC با الیاف خمیر کاغذ از γ -آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان به عنوان جفت کننده با بکارگیری دو روش استفاده شد. در روش اول الیاف خمیر کاغذ قبل از مخلوط کردن پلیمر با جفت کننده سیلانی در دو سطح ۱ و ۲ درصد وزنی پوشش داده شد. در روش دوم جفت کننده سیلانی در دو سطح ۱ و ۲ درصد وزنی قبل از اختلاط با الیاف خمیر کاغذ روی پلیمر پیوند زده شد. پیوند خوردگی الیاف خمیر کاغذ و PVC با جفت کننده سیلانی به کمک طیف سنجی تبدیل فوریه و سطوح اتصال بین الیاف خمیر کاغذ و PVC با میکروسکوپ الکترون پویشی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آزمون خواص مکانیکی نشان دهنده بهبود برخی از خواص مکانیکی کامپوزیت نسبت به PVC بدون الیاف است، ولی در مجاورت جفت کننده سیلانی این بهبود خواص مشهودتر است. خواص مکانیکی کامپوزیت‌هایی که در آنها الیاف خمیر کاغذ با سیلان پوشش داده شده نسبت به کامپوزیت‌های تهیه شده از پلیمر پیوند خورده با سیلان بهتر است. نتایج نشان می دهد که کامپوزیت تهیه شده با ۳۰ درصد وزنی الیاف خمیر کاغذ با ۱ درصد جفت کننده سیلانی پیوند خورده روی الیاف آن، مدول و استحکام کششی بیشتری نسبت به سایر فرآورده‌ها دارد. کامپوزیت دارای ۲۰ درصد وزنی الیاف خمیر کاغذ با ۲ درصد جفت کننده سیلانی از استحکام ضربه‌ای (شکافدار) بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها برخوردار است. مکانیسم سازگار سازی الیاف خمیر کاغذ با پلیمر به کمک جفت کننده سیلانی پیشنهاد شده است.

واژه‌های کلیدی

الیاف خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی، پلی وینیل کلرید، عامل جفت کننده، γ -آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان، کامپوزیت

مقدمه

لیگنوسلولوزی عبارتند از: چگالی کم، استحکام مناسب، ارزانی، عدم ساینندگی و مضر نبودن برای ماشین آلات و پرسنل، قابلیت فراورش به روش‌های معمولی شکل دهی، فراوانی و قابل دسترس بودن، عایق بودن در

استفاده از الیاف طبیعی برای تقویت پلاستیکها، زمینه‌ای رو به رشد در علوم کامپوزیتها بشمار می رود. یکی از این الیاف، که تاکنون کاربردهای گسترده‌ای یافته است، الیاف لیگنوسلولوزی است. ویژگیهای مهم الیاف

Key Words

chemical-mechanical pulp paper, polyvinyl chloride, coupling agent, γ -aminopropyl trimethoxysilane, composite

و پلیمر انجام می‌شود [۴]. در روش سوم (شکل ۱ ج) قسمتی از پلیمر یا الیاف سلولوزی با عوامل جفت کننده پیوند خورده و سپس با بقیه الیاف و پلیمر مخلوط می‌شوند [۵]. فرایند دوم مرحله‌ای مناسب‌تر از فرایند یک مرحله‌ای است، زیرا مقدار عامل جفت کننده و زمان کمتری برای مخلوط کردن لازم دارد [۶].

از خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی (CMP) برای تولید کاغذ روزنامه استفاده می‌شود. برای تهیه این خمیر کاغذ ابتدا خرده چوبهای گونه های جنگلی نظیر راش و ممرز در محلول قلیایی در دمای 120°C پخته می‌شود. پس از خارج کردن مایع پخت، خرده چوبهای تیمار شده توسط پالایشگر به الیاف تبدیل می‌شود.

هدف از انجام این پژوهش، تهیه کامپوزیت الیاف خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی با پلی وینیل کلرید (PVC) با استفاده از جفت کننده سیلانی است. بدین منظور از الیاف پیوندخورده و پلیمر پیوند خورده با جفت کننده سیلانی برای تهیه کامپوزیت استفاده شده و خواص مکانیکی فرآورده‌های حاصل از دو روش با هم مقایسه شده است.

تجربی

مواد

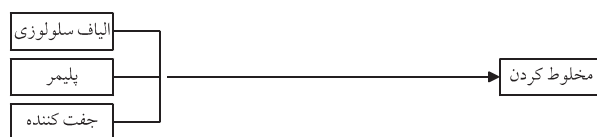
در این پژوهش، از آمیزه PVC کارخانه‌های گرانول سازی قزوین دارای ۳۴ درصد دی اکتیل فتالات (DOP) و با سختی ۷۰ شور A، الیاف خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی (CMP) با $L/d=90$ و طول متوسط 7mm ساخت کارخانه‌های چوب و کاغذ مازندران و جفت کننده سیلانی ۷ - آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان A-1100-فلوکای سوئیس استفاده شده است.

دستگاهها

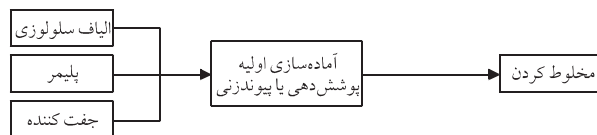
برای اختلاط مواد از مخلوط کن داخلی هکه مدل SIS 90 و برای طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR) از دستگاه Bruker مدل IFS 48 استفاده شده است. اندازه گیری استحکام ضربه‌ای نمونه‌های شکافدار مطابق استاندارد ASTM D 256 با دستگاه پاندولی ساخت شرکت Zwick، اندازه گیری میزان کشش مطابق استاندارد ASTM D 638 با دستگاه Instron مدل 6025 و بررسی سطح نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترون پویشی کمبریج مدل S 360 انجام شد.

روشها

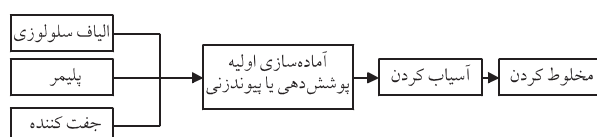
الیاف خمیر کاغذ به مدت یک هفته در آن گرمایی در دمای 90°C کاملاً خشک شدند و سپس با آسیاب چکشی آزمایشگاهی آسیاب و از الک ۳۵ مش عبور داده شد. کامپوزیت الیاف خمیر کاغذ - پلی وینیل کلرید به



(الف)



(ب)



(ج)

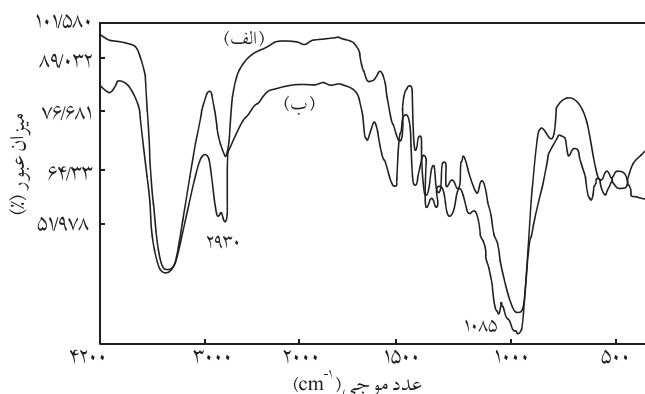
شکل ۱ - سه روش اصلی برای استفاده از جفت کننده در تهیه کامپوزیت‌های الیاف چوبی - پلیمر [۲].

برابر گرما، صدا و ارتعاش. ضعفهای آنها نیز شامل ناسازگاری الیاف قطبی با فاز پلیمری غیرقطبی، تمایل به تجمع در حین فرایند و حساس بودن به رطوبت می‌شود که منجر به کاهش بالقوه استفاده از این الیاف در کامپوزیت‌های پلیمری شده است [۱].

بیشتر گرمانرمها موادی غیرقطبی اند که بطور طبیعی با مواد قطبی از جمله ترکیبات لیگنوسلولوزی ناسازگارند. بین مواد قطبی و غیرقطبی تنها اتصال ضعیف، نیروهای وان دروالس است. با استفاده از یک عامل شیمیایی جفت کننده می‌توان این نیروی وان دروالس را حداقل در یک سو به پیوند کووالانسی تبدیل کرد که منجر به اتصال قویتر بین الیاف سلولوزی و پلیمر می‌شود. این اتصال تحت تأثیر عوامل بسیاری قرار می‌گیرد. این عوامل برحسب نوع الیاف، ماده پلیمری، روش تولید، نسبت وزنی الیاف به پلیمر، میزان ماده جفت کننده و چگونگی ناحیه تماس بین الیاف و پلیمر متغیرند [۲].

معمولاً عوامل جفت کننده بر سطح پلیمر گرمانرم یا الیاف سلولوزی پوشش داده شده یا پیوند زده می‌شوند. این عمل قبل یا در هنگام تهیه کامپوزیت انجام می‌گیرد. روشهای بسیاری برای افزایش سازگاری الیاف سلولوزی و پلیمر در مرحله توسعه و تحقیق وجود دارد، ولی معمولاً سازگار سازی به سه روش اصلی انجام می‌شود که در شکل ۱ نشان داده شده است.

در روش اول (شکل ۱ الف) عوامل جفت کننده بطور مستقیم روی الیاف سلولوزی یا پلیمر پیوند زده می‌شوند. این روش یک مرحله‌ای ارزان و ساده است [۳]. روش دوم (شکل ۱ ب) دو مرحله‌ای است و پیوند خوردگی مواد با جفت کننده قبل از مخلوط کردن الیاف سلولوزی



شکل ۳- طیف FTIR نمونه‌های: (الف) الیاف خمیر کاغذ بدون سیلان و (ب) الیاف خمیر کاغذ پیوند خورده با سیلان.

گرمایی به مدت ۲۴ ساعت در دمای 70°C ، از نمونه طیف FTIR تهیه و با طیف زیر قرمز الیاف خمیر کاغذ بدون جفت کننده مقایسه شد.

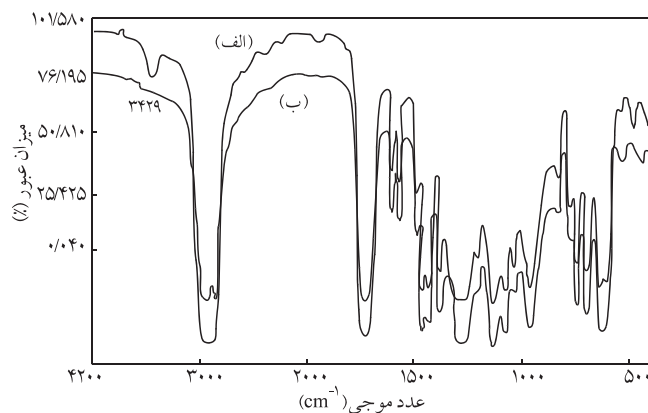
نتایج و بحث

یک روش مطمئن و کمی برای تعیین میزان پیوند خوردگی الیاف خمیر کاغذ و پلیمر با جفت کننده سیلانی، طیف سنجی FTIR است. از مقایسه طیف FTIR پلی وینیل کلرید پیوند خورده با سیلان با طیف FTIR پلیمر خالص، پیک مربوط به گروه N-H در عدد موجی 3329 cm^{-1} در طیف نمونه تهیه شده کاملاً آشکار است (شکل ۲).

برای اثبات پیوند خوردگی الیاف خمیر کاغذ با سیلان از نمونه طیف FTIR برداشت و با طیف FTIR خمیر کاغذ بدون سیلان مقایسه شد (شکل ۳).

پیک مربوط به گروه آویزان سیلان در عدد موجی 1085 cm^{-1} در طیف FTIR نمونه تهیه شده کاملاً آشکار است. پیک مربوط به گروه NH_2 به علت همپوشانی با گروه هیدروکسیل (OH) مشخص نیست، ولی پیک مربوط به ارتعاش کششی C-H مربوط به گروه پروپیل جفت کننده سیلانی در 2930 cm^{-1} قابل تشخیص است [۸].

در کامپوزیت‌های الیاف خمیر کاغذ و PVC میزان تقویت کنندگی، استحکام و مدول کششی تابع مقدار الیاف خمیر کاغذ، درصد جفت کننده و روش تهیه نمونه است. چنانچه در جدول ۱ ملاحظه می‌شود با افزایش درصد وزنی الیاف خمیر کاغذ، چگالی کامپوزیت کاهش می‌یابد. با توجه به چگالی PVC و الیاف خمیر کاغذ (به ترتیب 1.36 و 1.47 گرم بر سانتی متر مکعب) روند کاهش چگالی کامپوزیت با افزایش مقدار الیاف منطقی بنظر می‌رسد. چگالی آمیزه‌هایی که از دو روش



شکل ۲- طیف FTIR نمونه‌های: (الف) پلی وینیل کلرید پیوند خورده با سیلان و (ب) پلی وینیل کلرید.

کمک مخلوط کن داخلی به صورت نمونه‌های 200 گرمی در دمای 160°C و در 45 rpm به مدت زمان 8 دقیقه تهیه شد.

کامپوزیت خمیر کاغذ - پلی وینیل کلرید به نسبت‌های $70/30$ و $80/20$ با 1 و 2 درصد وزنی جفت کننده سیلانی تهیه شد. بدین منظور الیاف خمیر کاغذ توزین و سپس ضمن مخلوط کردن روی آن سیلان به میزان لازم پاشیده شد. سپس، این الیاف به مدت نیم ساعت در هوای آزاد و 24 ساعت در آون گرمایی در دمای 70°C قرار گرفت تا سیلان واکنش نکرده خارج شود [۷]. آن گاه الیاف در مخلوط کن داخلی به مذاب پلیمر اضافه شد. در مرحله بعد، سیلان به میزان لازم اضافه و سپس الیاف خمیر کاغذ به مخلوط افزوده شد.

در مراحل بعدی، نمونه‌های بدون جفت کننده سیلانی هم تهیه شد. نمونه‌های مورد نیاز برای آزمون خواص مکانیکی به وسیله قالبگیری تزریقی در دمای 160°C ساخته شد. چگالی کامپوزیتها مطابق استاندارد ASTM D 234 و جذب آب آنها مطابق استاندارد ASTM D 570 معین شد.

شناسایی عمل پیوند خوردگی پلیمر و پوشش دهی الیاف خمیر کاغذ با سیلان

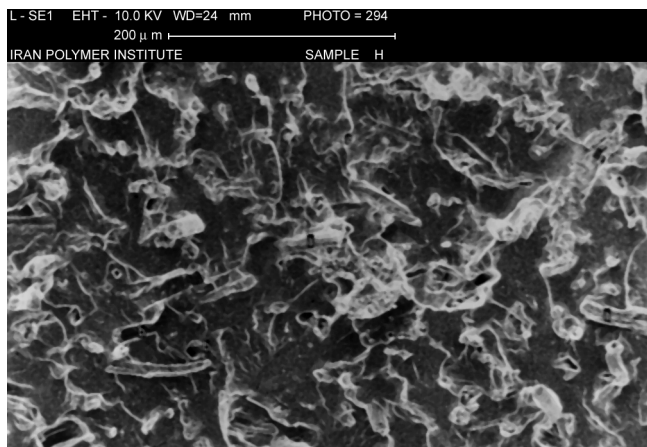
میزان پیوند خوردگی PVC با سیلان از مقایسه طیف FTIR فیلم نازک PVC پیوند خورده با PVC بدون جفت کننده سیلانی مشخص می‌شود. بدین منظور فیلم نازکی از آمیزه پیوند خورده به وسیله پرس داغ تهیه و سیلان پیوند نخورده با حلال استون در دستگاه رفلکس جدا شد. از فیلم یاد شده طیف FTIR گرفته شد.

برای آشکار سازی الیاف خمیر کاغذ پوشش داده شده با سیلان، ابتدا برای خارج کردن سیلانهای پیوند نخورده، الیاف خمیر کاغذ به مدت 24 ساعت در آون گرمایی 70°C قرار گرفت و سپس به مدت 8 ساعت با حلال استون سوکسله شد و بعد از خشک شدن در آون

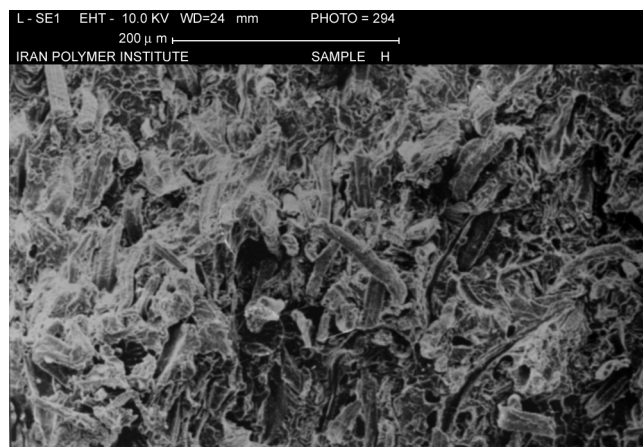
جدول ۱- برخی از خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت الیاف خمیر کاغذ/ پلی وینیل کلرید (اعداد داخل پرانتز نشان‌دهنده انحراف استاندارد است).

چگالی (g/cm ³)	جذب آب گرم (درصد وزنی در ۱۰۰°C)		جذب آب سرد (درصد وزنی در ۲۵°C)		استحکام ضربه‌ای (J/m)		ازدیاد طول تا پارگی (%)		مدول کششی (MPa)		استحکام کششی (MPa)		درصد جفت کننده	نمونه‌ها PVC/ کاغذ
	(الف)	(ب)	(الف)	(ب)	(الف)	(ب)	(الف)	(ب)	(الف)	(ب)	(الف)	(ب)		
۱۲۵	۰/۸	۰/۷	۰/۸	۱۸۰/۱	۲۱۵/۶	۴۷/۲	۲۱۹/۵	۲۴۷/۸	۹/۸	۱۱/۹	۱	۸۰/۲۰		
	۰/۶	۰/۶۵	۰/۷	۱۸۵/۶	(۱۷۱)	(۱۷)	(۱۸۴)	(۱۸۲)	(۱۱)	(۱۲۸)	۲			
۱۰۸	۰/۸	۰/۹۶	۰/۹	۱۲۱/۳	۱۴۷/۳	۱۹/۶	۳/۵	۴۲۰	۱۲/۵	۱۷/۴	۱	۷۰/۳۰		
	۰/۹	۰/۹	۰/۶	(۱۲۱)	(۹۸)	(۲۵)	(۱۲۸)	(۱۸۲)	(۱۶)	(۱۴۵)	۲			
۱۱	۷۳	۲/۱	۲/۱	۱۱۶/۹	۳۰۶/۹	۲۸/۷	۳۰۶/۹	(۹/۳)	(۱۷۵)	(۱۶)	۰	۷۰/۳۰		
				(۸۴)	(۴۱)	(۱۶۱)	(۱۶۱)	(۱۶)	(۱۶)	(۱۶)				
۱۲۴	۷۳	۷/۲۵	۷/۲۵	۱۷۸/۶	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۹/۸/۶	(۰/۱۱)	۰	۸۰/۲۰		
				(۹/۳)	(۴/۹)	(۱۴/۷)	(۱۴/۷)	(۱۴/۷)	(۰/۱۱)	(۰/۱۱)				
۱۳۶	۰/۳	۰/۱۳	۰/۱۳	علم شکست	۱۳۴/۵	۲۰/۱	۲۰/۱	(۹/۴)	(۷/۴)	(۱۶)	۰	۱۰۰/۰		
					(۷/۵)	(۹/۴)	(۹/۴)	(۹/۴)	(۱۶)	(۱۶)				

(الف) به روش پوشش دهی الیاف با جفت کننده سیلانی و (ب) به روش پیوند خوردگی پلیمر با سیلان.



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح شکست کامپوزیت با الیاف اصلاح شده با سیلان.



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح شکست کامپوزیت بدون جفت کننده سیلانی.

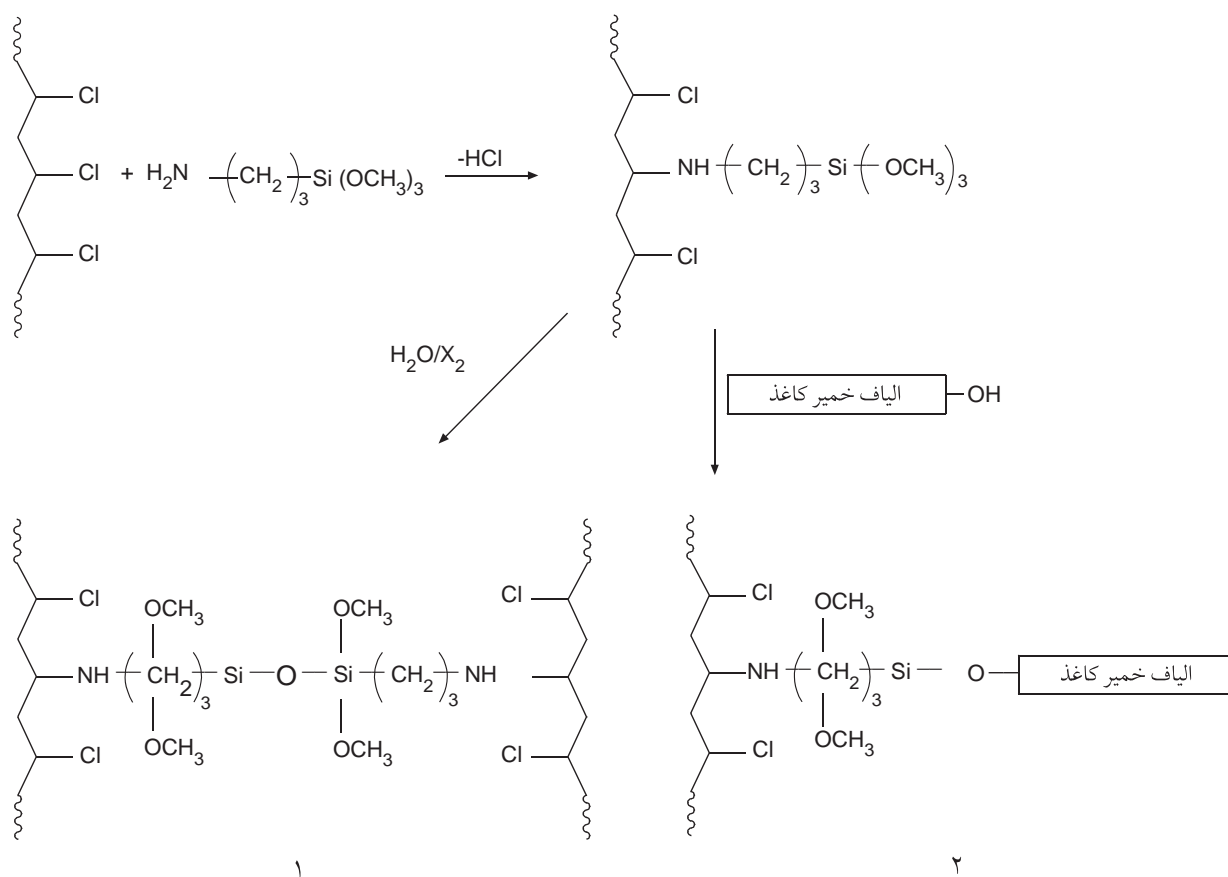
خمیر کاغذ و پلیمر شرکت نمی کنند [۲]. با افزایش درصد الیاف خمیر کاغذ، مقاومت آمیزه در برابر ضربه کاهش می یابد، زیرا به علت عدم چسبندگی بین الیاف، خمیر کاغذ و پلیمر فاصله ایجاد می شود و در نتیجه نقاط تمرکز تنش در این ناحیه افزایش پیدا می کند و استحکام ضربه ای کاهش می یابد. بنابراین، با افزایش درصد خمیر کاغذ نقاط تمرکز تنش بیشتر شده و فرآورده حاصل در مقابل ضربه ضعیفتر می شود. با افزودن جفت کننده سیلانی، چون بین الیاف و سطح پلیمر اتصال و چسبندگی برقرار می شود، نقاط تمرکز تنش کمتر شده و الیاف به وسیله سطح پلیمر خیس می شوند، بنابراین مقاومت در برابر ضربه افزایش می یابد. همان طور که در جدول ۱ ملاحظه می شود، کامپوزیتهایی که الیاف آنها به وسیله سیلان پوشش داده شده اند، نسبت به کامپوزیتهایی که در آنها پلیمر به کمک جفت کننده سیلانی پیوند خورده است، به علت چسبندگی بیشتر بین الیاف و سطح پلیمر، استحکام ضربه ای بیشتری نشان می دهد.

در شکل‌های ۴ تا ۶ سطوح شکست نمونه های آزمون ضربه با کمک میکروسکوپ الکترون پویشی نشان داده شده است. در شکل ۴ که مربوط به آمیزه دارای ۲۰ درصد وزنی الیاف خمیر کاغذ بدون جفت کننده است، ملاحظه می شود که هنگام شکست نمونه، الیاف سلولوزی به صورت سالم از جای خود از زمینه خارج شده اند. علاوه بر این، فواصل و شکافهایی در اطراف الیاف سلولوزی وجود دارد که به معنی برهم کنش ضعیف بین الیاف سلولوزی و زمینه PVC به دلیل نبود جفت کننده است. شکل ۵ مربوط به آمیزه دارای ۲۰ درصد وزنی الیاف خمیر کاغذ است که سطح آن با سیلان پیوند خورده است. در این تصویر اتصال نسبتاً خوبی بین الیاف خمیر کاغذ و پلیمر در اثر ماده جفت کننده

متفاوت با درصد وزنی برابر الیاف تهیه می شوند، تفاوت چندانی با هم ندارند.

جدول ۱ نشان می دهد که با افزایش درصد وزنی الیاف میزان جذب آب افزایش می یابد. این پدیده ناشی از آبدوستی زیاد الیاف خمیر کاغذ است. از این رو، با افزایش مقدار آن در کامپوزیت، جذب آب هم افزایش می یابد. از سوی دیگر، با افزودن جفت کننده سیلانی میزان جذب آب کامپوزیتهای کم می شود. بنظر می رسد که جفت کننده سیلانی سبب اتصال الیاف با پلیمر می شود و تمایل الیاف خمیر کاغذ را به جذب آب کاهش می دهد. میزان جذب آب آمیزه هایی که از دو روش با درصد وزنی برابر الیاف تهیه می شوند، اختلاف معنی داری ندارد. همان طور که ملاحظه می شود، میزان جذب آب نمونه ها در آب جوش تفاوت چندانی با میزان جذب آب سرد ندارد. همچنین، با افزایش درصد الیاف خمیر کاغذ، استحکام کششی کامپوزیت نسبت به PVC افزایش می یابد. در مجاورت جفت کننده سیلانی، این افزایش مشهودتر است. استحکام کششی آمیزه هایی که از پلیمر پیوند خورده با جفت کننده سیلانی تهیه شده اند، کمتر از نمونه های تهیه شده از الیاف پیوند خورده است. علت این است که بخشی از جفت کننده سیلانی در توده پلیمر به دام افتاده و در مجاورت رطوبت و گرما به وسیله تشکیل پیوند Si-O-Si، بین زنجیرهای پلیمر پیوندهای عرضی ایجاد می کند [۸].

آمیزه دارای ۳۰ درصد وزنی الیاف خمیر کاغذ پیوند خورده با ۱ درصد جفت کننده سیلانی بیشترین استحکام کششی را نسبت به سایر آمیزه ها دارد. بنظر می رسد که با افزایش درصد جفت کننده سیلانی بخشی از سیلانها روی سطح الیاف و در مجاورت رطوبت باهم واکنش داده و تشکیل محصولات فرعی مختلف می دهند و در اتصال بین الیاف



استحکام کششی و مدول کششی می‌شود ولی استحکام ضربه‌ای نمونه‌های شکافدار و ازدیاد طول تا پارگی را کاهش می‌دهد. با استفاده از جفت‌کننده سیلانی خواص مکانیکی آمیزه حاصل بهبود می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که بهترین استحکام کششی را آمیزه دارای ۳۰ درصد وزنی الیاف خمیر کاغذ پیوند خورده با ۱ درصد وزنی جفت‌کننده سیلانی داراست. همچنین، از میان دو روش پیوند خوردگی الیاف با سیلان و پیوند خوردگی پلیمر با جفت‌کننده سیلانی، آمیزه‌هایی که در آنها الیاف خمیر کاغذ با سیلان پوشش داده شده‌اند، به علت چسبندگی بهتر با فاز زمینه پلیمر، خواص مکانیکی بهتری را سبب می‌شوند.

شبکه‌ای شدن PVC می‌گردد (ساختار ۱) یا بر اساس مکانیسم پیشنهادی با گروه هیدروکسیل الیاف خمیر کاغذ اتصال برقرار می‌کند (ساختار ۲).

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد که از الیاف خمیر کاغذ CMP می‌توان به عنوان یک تقویت‌کننده آلی تخریب‌پذیر و ارزان قیمت در پلیمر PVC استفاده کرد. افزایش خمیر کاغذ به این پلیمر سبب افزایش

مراجع

- Nabi Saheb D. and Jog J.P., Natural Fiber Polymer Composites: A Review, *Adv. Polym. Technol.*, **18**, 351-363, 1999.
- Lu Z.J., Qinglin W. and McNabb H.S., Chemical Coupling in Wood Fiber and Polymer Composite, *Wood Fiber Sci. J.*, **32**, 88-104, 2000.
- Takase S. and Shiraish N., Studies on Composites From Wood and Polypropylene II, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 645-659, 1989.
- Maldas D. and Kokta B.V., Influence of Polar Monomers on the Performance of Wood Fiber Reinforced Polystyrene Composites. I. Evaluation of Critical Conditions, *Int. J. Polym. Mater.*, **14**, 165-189, 1990.
- Kokta B.V., Maldas D., Daneault C. and Bel P., Composites of Poly(vinyl chloride)- Wood Fibers. I. Effect of Isocyanate as Bounding Agent, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **29**, 87-118, 1990.

6. Stepek J. and Daoust S., *Additives for Plastics-Polymer Properties and Applications*, Springer Verlag, New York, 1983.
7. Matuanal M.R., Woodhaus T. and Parkc C.B., Influence of Interactions on the Properties of PVC / Cellulosic Fiber Composites, *Polym. Comp.* **19**, 446-454, 1998.
8. Hearn M.S., Baird J.D. and Gilber M., Silane Crosslinking of Plasticized Poly(vinyl chloride), *Polym. Commun.*, **31**, 194-197, 1990.
9. Plueddemann E.P., Silane-Coupling Agents in Reinforced Plastic, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **14**, 95-106, 1970.

Archive of SID