



نشریه علمی پژوهشی

علوم و فناوری کامپوزیت

http://jstc.iust.ac.ir



بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلی استری با نانوسیلیکا تهیه شده به روش سل ژل

امیر ارشاد لنگرودی^{۱*}، محمد حسین عکاف^۲

۱- دانشیار، مهندسی مواد، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران
 ۲- کارشناس ارشد، شیمی کاربردی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران
 * تهران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵، A.Ershad@ippi.ac.ir

چکیده	اطلاعات مقاله
در این پژوهش، محلول‌های سل حاوی نانوذرات سیلیکا، با آبکافت تترا متوکسی سیلان (TMOS) در حضور متانول تهیه شدند. سپس محلول سل حاوی نانوذرات سیلیکا در درصد‌های ۰ تا ۴۰ وزنی به پلی استر ایزوفتالییک افزوده شد. نانوکامپوزیت‌های تهیه شده در شرایط آزمایشگاهی و در دمای محیط قالب‌گیری و فرآوری شدند. در این پژوهش تاثیر نانوذرات سیلیکا همچنین تاثیر دمای پخت ثانویه بر خواص مکانیکی نانو کامپوزیت‌های پلی استری ارزیابی شد. نتایج آزمون طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه FT-IR نشان داد پیوند Si-O-Si در نانوکامپوزیت پلی استر سیلیکا تشکیل شده است. نتایج آزمون کشش نشان می‌دهند نمونه‌های پخت شده در دمای محیط کرنش بیشتر و استحکام کششی کمتری نسبت به نمونه‌های نانوکامپوزیتی پخت ثانویه در ۱۰۰°C دارند. نتایج آزمون دینامیکی-مکانیکی (DMA) نمونه‌های نانو کامپوزیتی حاوی (۲۰%TMOS) یک افزایش در دمای انتقال شیشه‌ای و مدول حقیقی (E') را با افزایش دمای پخت نشان می‌دهند. همچنین نتایج تفرق دینامیکی نور لیزر (DLS) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان می‌دهد که در نمونه نانوکامپوزیتی (۲۰%TMOS) متوسط اندازه ذرات به ترتیب ۳۵-۴۰ nm و ۵۳ nm است با اینحال با حرارت دادن ثانویه در ۱۰۰°C اندازه نانوذرات تشکیل شده به ۸۷ nm افزایش می‌یابد.	دریافت: ۹۴/۱۱/۲۸ پذیرش: ۹۵/۴/۲۹ کلیدواژگان: نانوکامپوزیت پلی استر نانو سیلیکا سل-ژل خواص مکانیکی

Improvement in the mechanical properties of polyester nanocomposite with nano-silica prepared by sol-gel method

Amir Ershad-Langroudi*, Mohammad Hossein Akkaf

Color & Surface Coatings Department (CSC), Faculty of Polymer Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran
 *P.O.B. 14965/115, Tehran, Iran, A.Ershad@ippi.ac.ir

Keywords

Nanocomposite
 Polyester
 Nano-silica
 Sol-gel
 Mechanical properties

Abstract

In this research, the sol solutions of silica nanoparticles were prepared by hydrolysis of tetra-methoxysilane (TMOS) in the presence of methanol. Then, Sol containing silica nanoparticles was added to Isophthalic polyester in 0 to 40 weight percent. The prepared nanocomposites were molded and processed at room temperature in the laboratory condition. In this study, the effect of silica nanoparticles and also the effect of secondary post curing temperature on mechanical properties of the polyester nanocomposite were evaluated. Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR results showed that Si-O-Si bonds are formed in the polyester silica nanocomposites. The results of Tensile test show that the cured samples at room temperature have more strain and less tensile strength in compared with the post curing nanocomposites at 100°C. The results of Dynamic-Mechanical Analysis (DMA) on the nanocomposite samples containing (20% TMOS) show an increase in glass transition temperature and real modulus (E') by increasing the post curing temperature. In addition, the results of Dynamic light scattering (DLS) and scanning electron microscopy (SEM) indicate that the size of the particles are 35-40 and 53 nm in the (20%TMOS) nanocomposite sample, respectively. However, the size of formed nanoparticles increases to 87 nm with post curing temperature at 100°C.

۱- مقدمه

صنایع ساختمان، لوله‌سازی، سنگ‌های مصنوعی و ... اشاره کرد [۱-۴]. از این رو بهبود خواص پلی استرها به خصوص خواص مکانیکی آن‌ها، می‌تواند کاربردهای بسیار مهم و متفاوتی در صنعت داشته باشد. یکی از روش‌هایی که

امروزه پلی استرها کاربردهای زیادی در صنعت و زندگی روزمره دارند. از این کاربردها می‌توان به استفاده پلی استرها در صنایع مختلف مانند خودروسازی،

Please cite this article using:

Ershad-Langroudi, A. and Akkaf, M. H., "Improvement in the mechanical properties of polyester nanocomposite with nano-silica prepared by sol-gel method", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 3, No. 4, pp. 419-428, 2017.

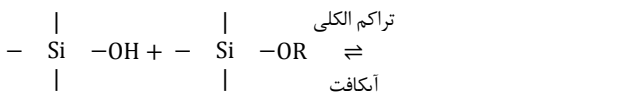
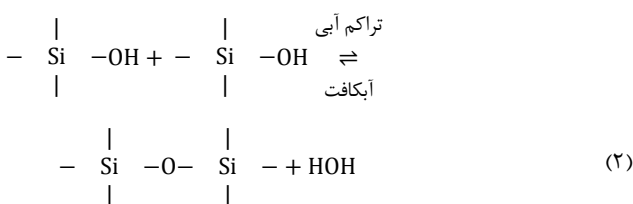
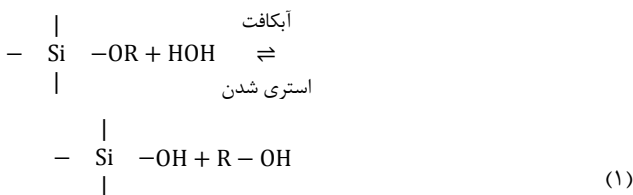
برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

پلیمر امتزاج ناپذیر پراکنده شده و باعث کاهش کشش میان لایه‌ها می‌شود. این کاهش کشش بین لایه‌ای با کاهش اندازه ذرات پخش شده در فاز معدنی و افزایش چسبندگی بین دو فاز آلی و معدنی، باعث ایجاد حد واسط کامپوزیتی آلی-معدنی بهتری می‌شود [۲۷-۲۹].

در هنگام تهیه کامپوزیت‌های هیبریدی آلی-معدنی، شبکه آلی می‌تواند در کنار شبکه معدنی یا توام با آن ایجاد شود و با استفاده از ذرات معدنی ایجاد شده در محل، خواص شبکه آلی را بهبود بخشد [۲۷-۲۹]. در این صورت مواد هیبریدی آلی-معدنی (کامپوزیت) دارای ویژگی‌های فیزیکی بهبود یافته از جمله مقاومت بالا در برابر خراش، حرارت، خوردگی و غیره خواهند شد. این ویژگی‌ها به سبب نیروهایی است که بین پلیمر و ذرات نانو ایجاد می‌شود. نانوکامپوزیت به ترکیباتی گفته می‌شود که در آن یکی از فازها دارای اندازه کمتر از ۱۰۰ nm است [۲۹].

یکی از پرکننده‌های معدنی متداول نانوذرات سیلیکا با خواص مطلوب مکانیکی مانند سختی، استحکام کششی، مدول، ضریب اصطکاک و سایش بالا و مقاومت چسبندگی مناسب می‌باشد [۲۹-۳۲]. روش‌های مختلفی برای تهیه نانو کامپوزیت‌ها وجود دارد که یکی از مهمترین روش‌های تهیه نانوکامپوزیت‌ها استفاده از نانوذرات تولید شده در محل با استفاده از روش سل-ژل است که در سال‌های اخیر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. این روش امکان ایجاد شبکه معدنی با استفاده از واکنش‌های آبکافت و چگال شدن را فراهم می‌آورد [۲۹]. همچنین شرایط کاربرد آسان و ارزان این روش استفاده از آن را هم از لحاظ مطالعات نظری و هم عملی گسترش داده است [۳۳-۳۵]. برای تهیه این نانوکامپوزیت‌ها، واکنش آبکافت با افزایش آب و جانشین شدن گروه‌های آلکوکسی (OR) با گروه‌های (OH) انجام می‌شود. واکنش آبکافت و سپس واکنش تراکمی آبی و الکی پی در پی بین گروه‌های Si-OH و Si-OR می‌تواند مطابق روابط (۱) تا (۳) انجام شود که حاصل آن تشکیل زنجیره پلیمری Si-O-Si می‌باشد.

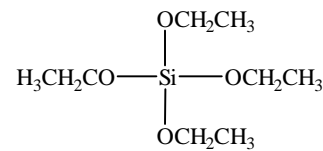
در ادامه واکنش، به تدریج تعداد پیوندهای سیلوکسان افزایش می‌یابد و مولکول‌های مجزا به شکل پل در می‌آیند و در حالت سل با هم پیوند برقرار می‌کنند. سل حاصل به مواد آلی مورد نظر افزوده می‌شود، شبکه معدنی توام با شبکه آلی تشکیل می‌شود. از مزایای این واکنش‌ها می‌توان به تولید محصولات جانبی الکل و آب اشاره کرد که مواد غیر سمی هستند.



می‌توان خواص پلی استرها را بهبود بخشید، استفاده از مواد معدنی و تهیه هیبریدهای آلی-معدنی است [۵-۷]. در سال‌های اخیر تهیه و کاربرد مواد هیبریدی آلی-معدنی توسعه زیادی یافته است [۸-۱۱].

از میان روش‌های مختلف برای تهیه نانو کامپوزیت‌های پلیمری، سه روش سل-ژل، اسپارش همزمان و فرآیند ذوب در سال‌های اخیر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۸-۱۳]. برای این منظور از انواع پرکننده‌های معدنی و اکسیدهای فلزی از قبیل سیلیکا، آلومینا، تیتانا، کربنات کلسیم، کربن و گرافیت به منظور بهبود برخی از ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت مانند افزایش مدول، استحکام و سختی، خاصیت ترشوندگی و قابلیت رنگ‌پذیری و یا رنگ‌بری پساب، رسانایی الکتریکی و غیره استفاده شده است [۱۳-۱۹].

در اواسط سال‌های ۱۹۸۰ میلادی مجموعه‌ای از تحقیقات کوتاه مدت در شیمی اورمسیل‌ها صورت گرفت. اورمسیل‌ها از آلکوکسید سیلیسیم چهار عاملی نظیر تترا اتوکسی سیلان مشتق می‌شوند [۲۰-۲۶] که در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ تترا اتوکسی سیلان

اصلاح‌کننده آلی ممکن است در یکی از بازوهای آلکوکسید فعال که در شکل ۱ نشان داده شده است جانشین شود. یک آلکوکسید سیلیسیم تک عاملی به‌عنوان پایان دهنده زنجیر پلیمری عمل کرده و تنها یک نقطه فعال بر روی مولکول وجود دارد. آلکوکسید سیلیسیم دو عاملی به‌عنوان عامل پل‌ساز عمل کرده و مولکول‌ها را به‌صورت خطی به یکدیگر متصل می‌نماید. آلکوکسید سیلیسیم سه عاملی به‌عنوان عامل ایجاد کننده پیوند عرضی عمل نموده و باعث ایجاد شاخه در شبکه می‌شوند. آلکوکسید سیلیسیم چهار عاملی به‌عنوان یک عامل شبکه کننده عمل نموده و باعث کامل شدن اتصالات بین تمام گروه‌های عاملی می‌شوند [۲۳، ۲۷-۲۹].

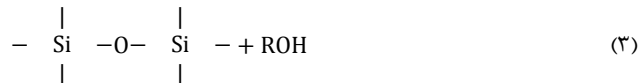
سیستم‌های تجمعی آلی-معدنی سیستم‌هایی هستند که در آن‌ها هیچگونه پیوند کوالانسی ما بین پلیمر آلی و شبکه معدنی وجود ندارد، اما ویژگی‌هایی شبیه به سیستم‌هایی که دارای پیوند کوالانسی می‌باشند از خود نشان می‌دهند. این تشابه می‌تواند از طریق دو نوع رفتار تجمعی اتفاق افتد: پیوند هیدروژنی و تجمع/جفت شدن تعادلی. محدوده وسیعی از پلیمرها دارای بخش‌هایی می‌باشند که قابلیت ایجاد پیوند هیدروژنی را دارند. پلی استرهای مختلف، پلی کربنات‌ها، پلی آکریلات‌ها و پلی آمیدها دارای گروه‌هایی همچون کربونیل، اتر و آمین می‌باشند که این گروه‌ها دارای الکترون‌گاتیبی زیاد برای ایجاد پیوند هیدروژنی می‌باشند. ایجاد پیوند هیدروژنی ما بین پلیمرها و شبکه‌های سل-ژل باعث به تأخیر افتادن جدایش فاز در طول چگال شدن شبکه می‌شود. در این کوپلیمرها، پیوند هیدروژنی پلیمر به‌عنوان یک سازگار کننده با سایر سیستم‌های پلیمری به کار برده می‌شود که این امر باعث تصحیح فاز معدنی می‌شود. پلیمر سازگار کننده که مقدار کمی از کوپلیمر را تشکیل می‌دهد در لایه حد واسط دو

آزمایش پوشش داده شدند. برای اندازه‌گیری متوسط اندازه ذرات موجود در محلول سل از آزمون تفرق دینامیکی نور (DLS) استفاده شد. طول موج این دستگاه برابر با ۶۳۳ nm بود. برای انجام این آزمون مقداری از محلول سل با محلول آب و الکل تا ۱۰ برابر رقیق شد و در دستگاه SEMA Tech 39 chem du terron 06 قرار داده شد. برای بررسی نحوه توزیع ذرات سیلیکا در پلی استر، از میکروسکوپ الکترونی عبوری PHILIPS مدل CM۱۲۰ ساخت کشور هلند و با ولتاژ شتاب دهنده ۱۲۰kV استفاده شد و اندازه‌گیری بر روی نمونه قبل از پخت انجام شد.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بررسی طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه

شکل ۲ طیف FT-IR (الف) پلی استر پخت نشده بدون نانوذرات، (ب) پلی استر پخت شده بدون نانوذرات و (ج) نمونه (TMOS ۲۰٪) نانوکامپوزیتی پخت شده را نشان می‌دهد. همان طور که در طیف FT-IR نمونه پخته نشده مشاهده می‌شود در ناحیه $1650 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ نسبت به دو طیف دیگر پیک‌های بیشتری وجود دارد که نشان دهنده وجود پیوندهای کربن-کربن دوگانه است که هنوز در نمونه، شبکه‌ای تشکیل نشده اند. در مورد طیف‌های پلی استر پخت شده بدون نانوذرات و نمونه (TMOS ۲۰٪) نانوکامپوزیتی پخت شده پیک‌های قوی و نوک تیز در ناحیه حدود 1717 cm^{-1} و 1231 cm^{-1} به ترتیب بیان‌گر وجود پیوند C-O و گروه کربونیل است، همچنین می‌توان پیک‌های متوسط و ضعیف در ناحیه 1646 cm^{-1} و 1607 cm^{-1} را به پیوندهای دوگانه کربن-کربن که در تشکیل شبکه شرکت نکرده‌اند، نسبت داد. علاوه بر این باند دوگانه کربن-کربن در پلی استر در عدد موجی 982 cm^{-1} و در استایرن را در 912 cm^{-1} ظاهر می‌شود [۳۶]. پیک‌های دوقلو و قوی در ناحیه حدود 700 cm^{-1} نشان‌دهنده C-H خمشی خارج از صفحه برای استایرن می‌باشد که به عنوان حلال در پلی استر استفاده شده است. این پیک‌ها در نمونه‌های (TMOS ۱۰٪) بدون نانوذرات و نمونه نانو کامپوزیتی (TMOS ۲۰٪) حاوی ۲۰٪ نانوذرات سیلیکا مشترک هستند ولی پیک قوی که در ناحیه 1020 cm^{-1} برای نمونه (TMOS ۲۰٪) مشاهده می‌شود را می‌توان به تشکیل پیوند Si-O-Si نسبت داد؛ زیرا به‌طور معمول در ناحیه $1100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود [۳۷، ۳۵، ۱۳]. برای نمایش دقیق‌تر طیف ترا متوکسی سیلان آبکافت شده پس از ۳ ساعت بطور مجزا در شکل ۲ (د) نشان داده شده است. در مقایسه با طیف FT-IR پلی استر با نمونه نانو کامپوزیتی تغییرات در پیک شانه‌ای در 1744 cm^{-1} می‌تواند نشان‌دهنده واکنش نانوذرات سیلیکا از سل سیلیکا با پلی ال پلی استر باشد. همچنین تغییر در پیک جذبی 950 cm^{-1} به‌علت گروه‌های Si-OH از یک شکل تیز به حالت شانه‌ای و همچنین تغییرات پیک پهن مشاهده شده بین $3600 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل است که می‌تواند ناشی از ایجاد پیوند شیمیایی بین پلی استر و نانوذرات تشکیل شده باشد [۳۸، ۱۳-۴۰]. در نمونه‌های مطالعه شده تا ۲۰٪ بیشتر تغییرات ایجاد شده از نوع فیزیکی است به‌خاطر تغییر شکل و جابجایی کمی که در پیک‌های FTIR مشاهده شد. این تغییرات می‌تواند به پیوند هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل و زنجیر پلیمر نسبت داده شود که با افزایش نانوذرات سیلیکا و حرارت دادن ثانویه انتظار می‌رود این تداخل‌ها هم بیشتر شود و با ایجاد پیوندهای بیشتر سبب جابجایی یا تغییر شکل بیشتر در پیک‌ها شود.



در این پژوهش، نانوکامپوزیت پلی استر ایزوفتالییک به‌وسیله نانوذرات سیلیکا با درصد‌های متفاوت، به روش سل-ژل تهیه شدند، سپس بهبود ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از جمله استحکام کششی و کرنش بررسی شد. در ادامه تاثیر عملیات پخت ثانویه بر خواص مکانیکی نانو کامپوزیت حاصل در دو حالت استاتیکی و دینامیکی مطالعه شد.

۲- تجربی

۲-۱- مواد

ترا متوکسی سیلان (TMOS) و متانول، متیل اتیل کتون پراکساید و نفتانات کبالت با خلوص بالا از شرکت مرک آلمان و پلی استر ایزوفتالییک ۷۵۱۱۲۹ از صنایع شیمیایی بوشهر ایران تهیه شد.

۲-۲- تهیه نانو کامپوزیت‌ها به روش سل-ژل

برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی استر نانو سیلیکا به روش سل-ژل، مقدار (TMOS) و متانول به نسبت مساوی در دمای اتاق و در شرایط کنترل شده به مدت ۳ ساعت به‌وسیله همزن مغناطیسی با سرعت ۲۰۰ rpm هم زده شد تا آبکافت و چگال شود سپس درصد‌های مختلف (۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰) درصد وزنی از آن، به مقدار ۳۰ g پلی استر ایزوفتالییک ۷۵۱۱۲۹ افزوده، و سپس نمونه به‌وسیله همزن مکانیکی با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲ ساعت هم زده شد تا شبکه نانوسیلیکا در میان زنجیرهای پلی استر قرار گیرد. در نهایت، عوامل پخت (متیل اتیل کتون پراکساید و نفتانات کبالت) به ترتیب با مقدارهای ۰/۳ و ۰/۳ g به نمونه حاصل افزوده شد. بعد از آن، مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه بهم زده شد تا عوامل پخت به خوبی در پلی استر پخش شوند. نمونه نانوکامپوزیت حاصل در قالب‌های سیلیکونی دبل‌لی شکل مخصوص مطابق استاندارد ASTM D638 نوع ۱ ریخته شد و عملیات پخت در دمای محیط انجام شد. برای بررسی اثر گذشت زمان و دما نمونه‌ها بعد از یک ماه پیرسازی در دمای محیط و در شرایط آزمایشگاهی، در دمای 100°C به مدت نیم ساعت پخت ثانویه شد.

نام‌گذاری نمونه‌ها به‌صورت (TMOS x%) انجام شد که x نشان‌دهنده درصد TMOS برای تهیه نانو سیلیکا است مثلاً (TMOS ۴۰٪) نانوکامپوزیتی است که با ۴۰٪ TMOS تهیه شده است.

۲-۳- شناسایی نمونه‌ها

برای شناسایی گروه‌های عاملی نانوکامپوزیت، از طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه با استفاده از دستگاه ATR-FTIR مدل Bruker آلمان و برای بررسی مدول یانگ، استحکام کششی و میزان کرنش نانوکامپوزیت از دستگاه کشش مدل SMT-20 ساخت شرکت سنتام ایران و سرعت کشش ۱۰ mm/min استفاده شد. برای بررسی تغییرات مدول دینامیکی با افزایش دما از دستگاه DMA-Triton مدل DMA-Tritec 2000 ساخت کشور انگلستان در اتمسفر هوا، فرکانس ۱ Hz و بازه دمایی 150°C تا $150^\circ\text{C} +$ با سرعت افزایش دمای $5^\circ\text{C}/\text{min}$ و برای بررسی شکل شناسی نانوکامپوزیت‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل XL30 ساخت شرکت PHILIPS هلند استفاده شد. نمونه‌ها با لایه طلا تحت شرایط خلاء قبل از

این عدم توزیع مناسب نانوذرات آبکافت شده سیلیکا در کامپوزیت‌های پلی استری با افزایش درصد تتراتوکسی سیلان به‌عنوان ماده پیش ساز نانوذرات سیلیکا قبلاً با میکروسکوپ الکترونی مشاهده شده است [۱۳]. بنابراین در این تحقیق نیز می‌توان انتظار داشت با افزایش درصد نانوذرات سیلیکای حاصل از واکنش سل-ژل در بعضی جاها تجمع ذرات و در بعضی قسمت‌ها نبود ذرات ایجاد شود این توزیع نامناسب ذرات در کامپوزیت در درصد‌های بالای ۲۰٪ سبب می‌شود روند صعودی در مدول، استحکام و کرنش تحت تاثیر قرار گیرد و با افت خواص مواجه شود. هرچند که در نمونه ۴۰٪ نسبت به ۳۰٪ کمی بهبود مشاهده می‌شود ولی روند تغییرات نشان‌دهنده افت کلی خواص در درصد‌های بالای ۲۰٪ است.

۲-۴-آزمون دینامیکی- مکانیکی

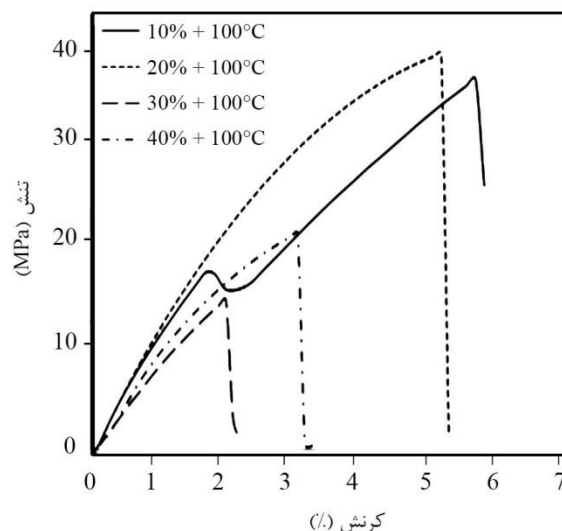
یک ویژگی منحصربه‌فرد روش DMA، اندازه‌گیری دمای انتقال شیشه‌ای T_g است. روش تعیین T_g در DMA می‌تواند به دلیل عدم توافق در تعیین آن متفاوت باشد. معمولاً برای گزارش دمای انتقال شیشه‌ای T_g ، پیک یا شروع منحنی $\tan(\delta)$ ، شروع افت مدول ذخیره‌ای، پیک یا شروع منحنی مدول اتلافی ممکن است استفاده شود [۳۸]. بر اساس استاندارد مورد استفاده در این آزمون دمای شروع منحنی مدول ذخیره به‌عنوان T_g در نظر گرفته می‌شود.

آزمون آنالیز حرارتی دینامیکی- مکانیکی برای بررسی متغیرهایی مانند مدول و دمای انتقال شیشه‌ای روی نمونه‌های نانو کامپوزیتی ۲۰٪ پخت شده در دو دمای محیط و دمای ۱۰۰°C در محدوده گسترده‌ای از دما انجام شد. مدول یک متغیر مهم برای خواص مکانیکی مواد است. در یک سامانه کامپوزیتی از پلیمری آلی با مواد افزوده شده معدنی، عواملی مانند میزان برهم‌کنش ذرات معدنی با سامانه پلیمری، میزان درصد فاز معدنی و نحوه توزیع ذرات مواد معدنی تاثیر گذارند [۲۷]. برای داشتن مدول بالا در نانوکامپوزیت‌ها باید چسبندگی بین سطحی به‌وسیله برهم‌کنش شیمیایی و فیزیکی بین نانوذره و سامانه پلیمری برقرار شود تا بار مکانیکی تحمیل شده به نانوکامپوزیت به‌واسطه این لایه بین سطحی به نانوذره که دارای مدول بالاتری نسبت به سامانه پلیمر است، منتقل شود. عوامل زیادی بر این لایه بین سطحی اثر دارد ولی مهم‌ترین عاملی که بر این لایه اثر می‌گذارد پخش و توزیع خوب نانوذرات در سامانه پلیمر است [۳۵-۳۸].

با مقایسه مدول الاستیک حقیقی با دما برای نمونه‌های نانو کامپوزیتی پلی استر- ۲۰٪ نانو سیلیکا پخت شده در دو دمای مختلف در شکل‌های ۶ و ۷ مشاهده می‌شود که نمونه پخت شده در دمای ۱۰۰°C نسبت به نمونه پخت شده در دمای محیط از مدول الاستیک بیشتری در کل محدوده دمایی اندازه‌گیری شده برخوردار است. نکته مهم دیگری که از مقایسه منحنی‌های $\tan \delta$ در شکل‌های ۶ و ۷ برای نمونه‌های نانو کامپوزیتی حاوی ۲۰٪ فاز معدنی تتراتوکسی سیلان با افزایش دمای پخت به ۱۰۰°C مشاهده می‌شود کاهش ارتفاع اوج منحنی $\tan \delta$ و جابجایی آن به دماهای بالاتر است توزیع یکنواخت نانوذرات سیلیکای آبکافت شده، و برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی آن با زنجیر پلیمر سبب مقاومت بیشتر در برابر حرکت مولکولی زنجیرهای پلیمری و در نتیجه پاسخ الاستیک بهتر مواد می‌شود [۳۹-۴۳]. در مورد پلی استرها شواهد نشان می‌دهد که نانوذرات سیلیکا باعث افزایش مدول و استحکام کششی می‌شوند [۴۳، ۴۴]. در مورد نمونه‌های پخت شده در دمای محیط کاهش استحکام کششی می‌تواند به علت عدم آبکافت کامل تتراتوکسی سیلان و در نتیجه ایجاد نانو سل‌های سیلیکا باشد. در

کاهشی با افزایش درصد نانوذرات آبکافت شده سیلیکا در کامپوزیت نشان می‌دهد. این می‌تواند احتمالاً به عدم آبکافت و چگال شدن کامل آلکوکسید سیلان به نانو سیلیکا در شرایط پخت در دمای محیط نسبت داده شود که به نظر می‌رسد با قرارگیری در بین زنجیرهای پلی استر سبب انعطاف‌پذیری بیشتر زنجیر پلی استر شده است.

نتایج آزمون کشش برای نانوکامپوزیت‌های پلی استر نانوسیلیکا را برای درصد‌های مختلف ۱۰ تا ۴۰٪ پخت ثانویه شده در دمای ۱۰۰°C در شکل ۵ و همچنین نتایج استخراج شده از آن در جدول ۲ نشان داده شده است.



شکل ۵ نمودار تنش- کرنش برای نمونه‌های نانو کامپوزیتی پلی استر- نانوسیلیکا با درصد‌های مختلف نانوذرات پس از پخت ثانویه در دمای ۱۰۰°C

برای نمونه‌های پخت شده ثانویه در دمای ۱۰۰°C استحکام کششی نسبت به نمونه پخت شده در دمای محیط یک روند افزایشی را نشان می‌دهد. این روند افزایشی در درصد‌های کمتر نانوذرات بیشتر است با این حال کرنش برای همه نمونه‌های پخت ثانویه شده یک روند کاهش چشم‌گیر را نشان می‌دهد که نشان‌دهنده تغییر رفتار کششی در نمونه‌ها است که به علت افزایش پیوند هیدروژنی و تجمع ناهمگن نانوذرات در درصد‌های بالا ۳۰ و ۴۰٪ ایجاد می‌شود. مدول یانگ نیز با افزایش نانوذرات ابتدا یک روند افزایشی تا ۲۰٪ و سپس با افزایش درصد نانوذرات آبکافت شده سیلیکا در کامپوزیت روند کاهشی نشان می‌دهد. نوسانات ایجاد شده در نتایج آزمون کشش نظیر تغییرات مدول یانگ، استحکام و کرنش می‌تواند احتمالاً به عدم توزیع مناسب نانوسیلیکا در کامپوزیت برای درصد‌های بالای ۲۰٪ نسبت داده شود.

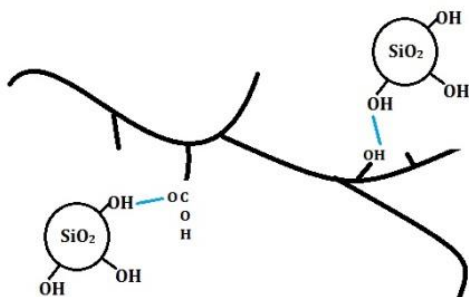
جدول ۲ نتایج آزمون کشش برای نانوکامپوزیت‌های با پخت ثانویه در دمای ۱۰۰°C

نمونه	مدول یانگ (MPa)	استحکام کششی (MPa)	کرنش (%)
پلی استر ^(*)	۳۵۰۰±۱۰	۳۵/۵±۳/۲	۳/۸±۰/۹
(TMOS) (۱۰٪)	۶۰۰۰±۱۰	۳۹/۸±۳/۵	۶±۱/۲
(TMOS) (۲۰٪)	۶۵۰۰±۱۰	۳۶±۳/۴	۵/۵±۱/۷
(TMOS) (۳۰٪)	۴۵۰۰±۱۰	۱۵/۵±۲/۱	۱/۹±۰/۸
(TMOS) (۴۰٪)	۵۰۰۰±۱۰	۱۹/۶±۲/۸	۳/۱±۰/۷

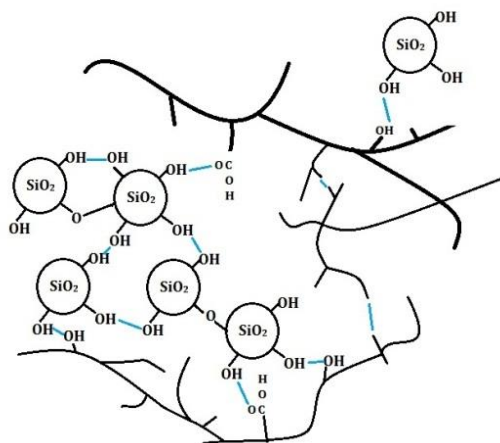
^(*) منظور با افزودنی و پخت شده در دمای ۱۰۰°C است.

می‌شود که به دلیل برهم کنش متقابل و نیروی جاذبه بین خود نانوذرات سیلیکا است. از طرفی با حرارت دادن ثانویه پیوندهای هیدروژنی بین نانوذرات سیلیکا و زنجیر پلیمری مطابق شکل ۸ می‌توانند افزایش یابد که سبب افزایش مدول الاستیک و همچنین استحکام کششی و کاهش ازدیاد طول نمونه می‌شوند که این نتایج قسمت کششی را می‌تواند توجیه کند. بنابراین به نظر می‌رسد با گذشت زمان و انجام پخت ثانویه در دمای بالاتر از دمای محیط واکنش آبکافت نانوذرات سیلیکا بهتر انجام شود و علاوه بر آن سبب واکنش‌های شیمیایی بیشتری با زنجیر شود.

به علت اینکه این ذرات مدول و استحکام بالاتری نسبت به پلی استر دارند سبب افزایش خواص کششی آن می‌گردند. با این حال افزایش نانوذرات سیلیکای آبکافت شده در درصدهای بالاتر واکنش‌های چگال شدن و تجمع آن‌ها را در کامپوزیت افزایش داده و مناطق تجمع ایجاد می‌کنند که به علت مدول الاستیک بالاتر و همچنین انعطاف‌پذیری کمتر می‌تواند سبب افزایش تردی در نمونه‌های با درصد بالای ماده معدنی شود.



شکل ۸ (الف)



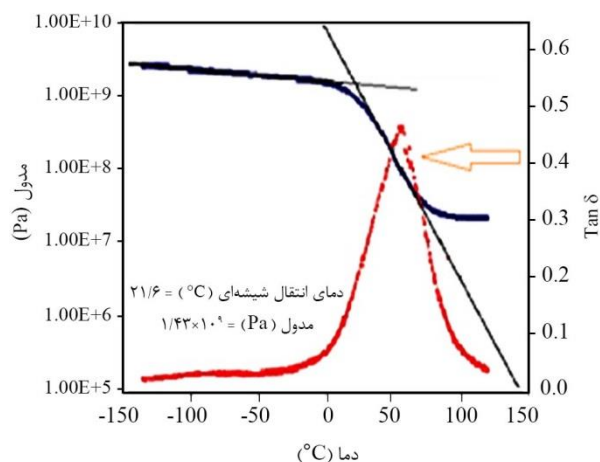
شکل ۸ (ب)

شکل ۸ چگونگی تجمع و برهم کنش‌های گروه‌های هیدروکسیل نانوذرات سیلیکا با زنجیرهای پلی استر در درصدهای (الف) کم و (ب) زیاد نانوذرات و یا حرارت دادن ثانویه

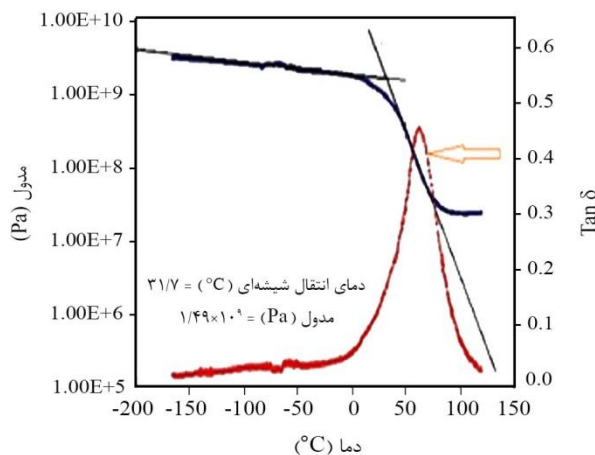
۳-۵- میکروسکوپ الکترونی روبشی

برای بررسی مورفولوژی نانو کامپوزیت‌های تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. نانوذراتی که در واکنش سل-ژل ایجاد شده‌اند وقتی در شبکه پلی استر قرار می‌گیرند با گروه‌های کربونیل، کربوکسیل یا

نمونه‌های پخت شده در 100°C به وضوح افزایش استحکام می‌تواند مشاهده شود. پیوند شیمیایی بین نانو سیلیکا و پلی استر می‌تواند مخلوط همگن بدون تجمع ذرات در درصدهای کم نانوذرات ایجاد کند [۱۳]. گروه‌های هیدروکسیل سطح نانوذرات سیلیکا امکان ایجاد پیوند را با گروه‌های کربوکسیل و یا هیدروکسیل پلی استر دارند. در شکل ۸ (الف) چگونگی این برهم کنش برای درصد کم و در شکل ۸ (ب) برای درصد زیاد نانوذرات سیلیکا در پلی استر نشان داده شده است. البته همان‌طور که طیف FTIR نیز مشاهده شد انتظار می‌رود بخش بیشتری از گروه‌های عاملی در زنجیر پلی استر با نانوذرات سیلیکای سل ایجاد شده از واکنش سل-ژل برای درصدهای تا ۲۰٪ از تداخل فیزیکی بین ذرات و زنجیر پلی استر ایجاد شوند و انتظار می‌رود با افزایش دما واکنش آبکافت نانوذرات سیلیکا تکمیل‌تر شود و این علاوه بر اینکه سبب ایجاد یک ماده معدنی سفت‌تر می‌شود سبب برهم کنش بهتر ذرات با زنجیر پلیمری نیز می‌شود.

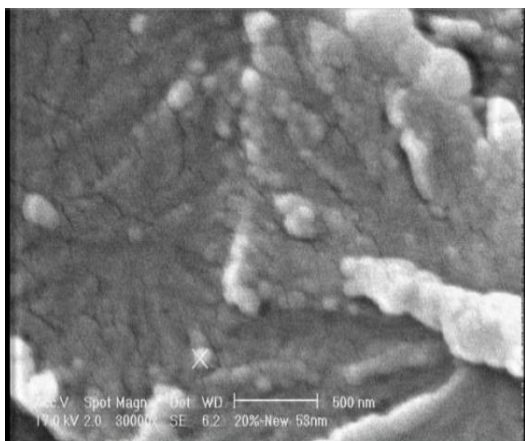


شکل ۶ نمودار مدول الاستیک حقیقی و تانژانت دلتا $\tan \delta$ برای نمونه‌های نانو کامپوزیتی پلی استر - ۲۰٪ نانو سیلیکا پس از پخت اولیه در دمای محیط

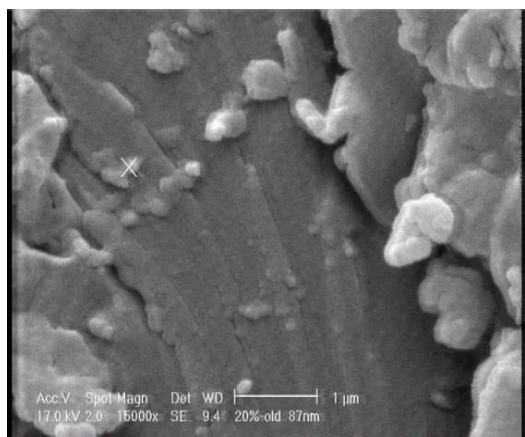


شکل ۷ نمودار مدول الاستیک حقیقی و تانژانت دلتا $\tan \delta$ برای نمونه‌های نانو کامپوزیتی پلی استر - ۲۰٪ نانو سیلیکا پس از پخت ثانویه در دمای 100°C

همان‌طور که در شکل ۸ نشان داده می‌شود در درصدهای کم، نانوذرات می‌توانند بطور یکنواخت در بین زنجیرها قرار گیرند در صورتی که در نانو کامپوزیت‌های حاوی درصد بالای نانو سیلیکا متراکم شدن ذرات به دلیل سطح مخصوص بالای آن‌ها و عدم پراکندگی یکنواخت در بستر پلیمری ایجاد

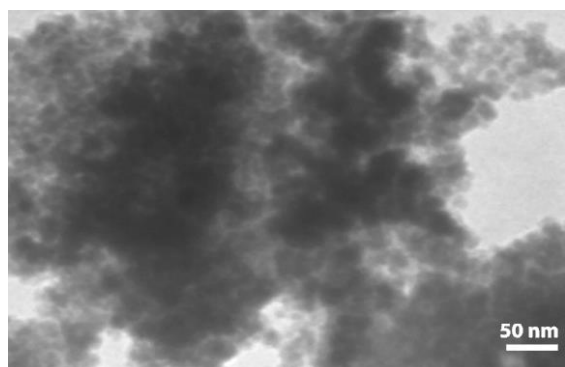


شکل ۹ (الف)



شکل ۹ (ب)

شکل ۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی روشی از سطح مقطع شکست نمونه نانوکامپوزیت پلی استر-سیلیکا (۲۰٪ TMOS) (الف) پخت شده دردمای محیط، (ب) بعد از پخت ثانویه در دمای ۱۰۰°C



شکل ۱۰ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نمونه نانوکامپوزیت پلی استر-سیلیکا (۴۰٪ TMOS) قبل از پخت

۴- نتیجه گیری

بررسی طیف ATR-FT-IR نانوکامپوزیت پلی استر حاوی TMOS (۲۰٪) وجود پیک در ناحیه 1020 cm^{-1} را نشان می‌دهد که بیانگر تشکیل پیوند Si-O-Si در نمونه و انجام شدن عمل سل-ژل می‌باشد. همچنین بررسی طیفها نمایانگر برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی بین نانوذرات سیلیکای آبکافت شده و زنجیرهای پلی استر می‌باشد. نتایج آزمون کشش-کرنش نشان می‌دهد که نمونه پلی استر حاوی TMOS (۳۰٪) بیشترین کرنش و

هیدروکسیل برهم کنش کرده و ذرات کروی شکل سیلیکا در مقیاس نانو ایجاد می‌کنند که برخی از این ذرات با ضربدر در تصاویر میکروسکوپی الکترونی نشان داده شده است. حضور سیلیسیم در این نقاط با آزمایش EDX تأیید شد. لازم به ذکر است این آزمایش تأیید می‌کند که در نمونه‌های تا ۲۰٪ ذرات سیلیکا قبل از پخت ثانویه توزیع بهتری نسبت به بعد از پخت دارند و ذرات دارای اندازه کوچکتری هستند. تصاویر SEM نمونه‌های نانوکامپوزیتی TMOS ۲۰٪ و TMOS ۲۰٪ که تا ۱۰۰°C حرارت داده شده در شکل‌های ۹ (الف) و ۹ (ب) نشان داده شده است.

شکل ۹ (الف) مربوط به نانوکامپوزیت TMOS ۲۰٪ است با اندازه‌گیری قطر ذرات و متوسط‌گیری اندازه تقریبی نانوذرات حاصل اندازه نانوذره نشان داده شده در سطح مقطع شکست مشخص شد در حدود ۵۳ nm می‌باشد که این تا حد زیادی با متوسط اندازه ذراتی که از آزمون تفرق نور (DLS) به‌دست آمد مطابقت دارد. با ورود نانوذرات به بستر پلیمر، به‌دلیل برهم‌کنش بین پلیمر و نانوذرات آب‌دوست امکان متراکم شدن آن‌ها ایجاد می‌شود و علاوه بر آن با نزدیک شدن ذرات به یکدیگر امکان ایجاد پیوند هیدروژنی بین ذرات در بین کامپوزیت پلی استر افزایش می‌یابد [۱۰، ۱۳، ۲۹، ۳۸، ۴۵]. همان‌طور که در شکل ۹ (ب) مشاهده می‌شود با حرارت دادن نانوکامپوزیت TMOS (۲۰٪) تا ۱۰۰°C، اندازه نانوذرات در سطح مقطع نمونه با متوسط‌گیری قطر ذرات مشاهده شده، تعیین شد و مشخص شد که اندازه آن‌ها به حدود ۸۷ nm افزایش یافته است.

علت بزرگ بودن اندازه نانوذره در نمونه TMOS (۲۰٪) که تا ۱۰۰°C حرارت داده شده را می‌توان به پیشرفت واکنش آبکافت و چگال شدن سل نانوذرات سیلیکا در اثر گذشت زمان و افزایش حرارت و برهم‌کنش بیشتر بین ذرات تجمع یافته در نزدیک یکدیگر در بستر پلیمری نسبت داد [۱۳]. انتظار می‌رود با تکمیل فرآیند سل-ژل با گذشت زمان و پخت ثانویه برهم‌کنش نانوذرات با زنجیرهای پلی استر بیشتر شود [۴۵] که این امر باعث افزایش استحکام کششی، مدول یانگ و کاهش ارتفاع اوج منحنی $\delta \tan$ و جابجایی آن به دماهای بالاتر در نمونه‌های کامپوزیتی پخت ثانویه شده می‌شود.

واکنش‌های آبکافت و چگال شدن که در روابط (۱) تا (۳) نشان داده شده است با گذشت زمان و حرارت دادن تکمیل می‌شوند و ذرات سیلیکایی که در کنار هم قرار دارند با چگال شدن بیشتری با هم ایجاد ذرات بزرگتری نسبت به ذرات منفرد کنار هم قرار گرفته می‌کنند و از انعطاف و استحکام کامپوزیت در درصد‌های بالاتر نانوذرات و همچنین پخت شده در دمای بالاتر می‌کاهند البته تکمیل واکنش اتصالات عرضی در دمای بالا نیز می‌تواند مزید این مطلب باشد.

۳-۶- میکروسکوپ الکترونی عبوری

شکل ۱۰ شکل میکروسکوپ الکترونی عبوری گرفته شده از نمونه نانوکامپوزیت پلی استر-سیلیکا (۴۰٪ TMOS) حاوی نانوذرات سیلیکا قبل از واکنش پخت را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود ذرات سیلیکا به‌صورت بی‌شکل تا تقریباً کروی و بیشتر آن‌ها دارای اندازه ذرات کمتر از ۵۰ nm هستند در برخی نقاط که به‌صورت تیره‌تر دیده می‌شوند به نظر می‌رسد که ذرات در کنار هم تجمع یافته باشند. بنابراین همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد انتظار می‌رود این ذرات با هم در اثر حرارت چگال شده و ذرات بزرگتری را ایجاد کنند که خواص کامپوزیت را تحت تاثیر قرار دهد.

- [17] Golgoon, A. Aliofkhaezrai, M. Toorani, M. Moradi, M.H. and Golgoon, E., "The Structure and Corrosion Properties of Polyester-Clay Nanocomposite Coatings and Effect of Curing on Coatings Properties," In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, In press.
- [18] Baraheni, M. Shelesh-Nezhad, K. Miralami, A. Adli, A. R. and Hashemi Soudmand, B., "Experimental Studies On Morphology And Impact Behavior Of PA6/ABS/CaCO₃ Nanocomposites", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, In press.
- [19] Gholami, H. Shakeri, A. and Moosavi, S.H., "Preparation and Properties Investigation Of Conductive Polyaniline/Zinc Oxide Nanocomposites" Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 2, No. 1, pp. 7-12, 2015.
- [20] Yoldas B. E., "Modification of Polymer-Gel Structures," J. Non-Cryst. Sol, Vol. 63, No. 1-2, pp. 145-154, 1984.
- [21] Scholze H., "New Possibilities for Variation of Glass Structure," J. Non-Cryst. Sol, Vol. 73, No. 1-3, pp. 669-680, 1985.
- [22] Schmidt H., Seiferling B., " Chemistry And Applications Of Inorganic-Organic Polymers (Organically Modified Silicates)," J.Mat. Res. Soc., Vol. 73, No. 1, pp. 739-750, 1986.
- [23] Brinker C. J., "Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects On Structure," J.Non-Cryst. Sol, Vol. 100, No. 1-3, pp. 31-50, 1988.
- [24] Schmidt H., "Organic Modification of Glass Structure New Glasses Or New Polymers?," J. Non-Cryst. Sol, Vol. 112, No. 1-3, pp. 419-423, 1989.
- [25] Innocenzi, P., Brusatin, G., Babonneau F., "Competitive Polymerization between Organic and Inorganic Networks in Hybrid Materials," Chem. Mat., Vol. 12, No. 12, pp. 3726-3732, 2000.
- [26] Schmidt H., Wolter H., "Evolution of the Structure of Gels Of the System SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅ Submitted to Thermal Treatment," J. Non-Cryst. Sol, Vol. 121, No. 1-3, pp. 428-435, 1990.
- [27] Zare-Hossein-abadi, D., "Preparation and Investigation of Physical and Mechanical Properties of Epoxy-Silica Based Hybrid Nanocomposite Coatings," MSc Thesis, IPPI, Iran, 2009.
- [28] Mameri, F. Le Bourhis, E., Rozes, L. and Sanchez, C., "Mechanical Properties of Hybrid Organic-Inorganic Materials," J. Mater. Chem, Vol. 15, pp. 3787-3811, 2005.
- [29] Ershad-Langroudi, A. and Rahimi, A., "Introduction on Hybrid Nanocomposite Coatings," In Persian, First ed., Institute for Color Science and Technology (ICST), Tehran, pp. 1-45, 2010.
- [30] Mohammadi, F. and Ershad-Langroudi, A., "Study of The Effect of Silica Nanoparticles on the Conservative Properties of Acrylic Coatings," In Persian, JAMT, Vol. 2, No. 3, pp. 69-78, 2009.
- [31] Zandi-zand, R., Ershad-langroudi, A., Rahimi, A., "Silica Based Organic-Inorganic Hybrid Nanocomposite Coatings for Corrosion Protection," Progress in Organic Coatings, Vol. 53, No. 4, pp. 286-291, 2005.
- [32] Ershad-Langroudi, A. Ershad-Langroudi, F. Hosseini, F.S. H. Hosseinalipour, S.M. and Nabizade-Haghighi, A.M., "Adhesion Enhancement of 316L Stainless Steel to Acrylic Bone Cement Through Nanocomposite Sol-Gel Coating System," Plastics, Rubber and Composites, Vol. 42, No. 3, pp. 101-107, 2013.
- [33] Hosseinalipour, S.M. Ershad-Langroudi, A. Nemati-Hayati, A. and Nabizade-Haghighi, A. M., "Characterization of Sol-Gel Coated 316L Stainless Steel for Biomedical Applications," Progress in Organic Coatings, Vol. 67, No. 4, pp. 371-374, 2010.
- [34] Zandi-zand, R., Ershad-langroudi, A., Rahimi, A., "Improvement of Corrosion Resistance of Organic-inorganic Hybrid Coatings Based on Epoxy-silica via Aromatic Diol Curing Agent," In Persian, Iranian Polymer Journal, Vol. 17, No. 6, pp. 359-367, 2004.
- [35] Rabiee, A. Ershad-langroudi, A. Jamshidi, H. and Gilani, M., "Preparation and Characterization of Hybrid Nanocomposite of Polyacrylamide/Silica-Nanoparticles," In Persian, Iranian Polymer Journal, Vol. 25, No. 5, pp. 405-414, 2013.
- [36] Caba, K.D.L. Guerrero, P. Mondragon, I. and Kenny, J.M., "Comparative Study by DSC and FTIR Techniques of an Unsaturated Polyester Resin Cured at Different Temperatures," Polymer International, Vol. 45, pp. 333-338, 1998.
- [37] Ji, Q. Wang, X. Zhang, Y. Kong, Q. and Xia, Y., "Characterization of Poly (Ethylene Terephthalate)/SiO₂ Nanocomposites Prepared by Sol-Gel Method," Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 40, No. 6-7, pp. 878-882, 2009.
- [38] Abdollahi, H., "Investigation of Nano Inorganic Particles on Physical and Mechanical Properties of Hybrid Nanocomposite," MSc Thesis, IPPI, Iran, 2012.
- [39] Ruzmirović, J.D. Trifković, K.T. Bugarski, B. Pavlović, V.B. Džunuzović, J. Tomić, M. and Marinković, A.D., "High Performance Unsaturated Polyester Based Nanocomposites: Effect of Vinyl Modified Nanosilica on Mechanical Properties," Express Polymer Letters, Vol. 10, No. 2, pp. 139-159, 2016.
- [40] George, M. Kochimoolayil, G.E. and Narakathra, H. J., "Mechanical and Thermal Properties of Modified Kaolin Clay/Unsaturated Polyester Nanocomposites," Journal of Applied Polymer Science, Vol. 133, No. 13, pp. 1-8, 2016.
- [41] Phani, A.R.; Santucci, S., "Evaluation of structural and Mechanical Properties of Aluminum Oxide Thin Films Deposited by a Sol-Gel

نمونه حاوی TMOS (۲۰٪) که تا ۱۰۰°C حرارت داده شده دارای بیشترین مقدار مدول یانگ و بیشترین استحکام کششی است. نتایج آزمون دینامیکی- مکانیکی نشان داد که نمونه نانوکامپوزیتی پخت ثانویه شده از مدول الاستیک بیشتری در کل محدوده دمای اندازه‌گیری شده نسبت به نمونه پخت شده در دمای محیط برخوردار است. همچنین با پخت ثانویه ارتفاع اوج منحنی δ tan کاهش یافته و به دمای بالاتر جابجا می‌شود. بررسی تصاویر SEM نشان می‌دهد که اندازه نانوذرات سیلیکای ایجاد شده در نمونه TMOS (۲۰٪) حرارت داده شده در ۱۰۰°C بزرگتر از نانوذرات در نمونه TMOS (۲۰٪) پخت شده در دمای محیط است.

۵- مراجع

- [1] Zoghi, S. Naderi, G. Bakhshandeh, G. R. Ehsani, M. and Shirin Shokoohi, S., "Elastomer Nanocomposites Based on Butadiene Rubber, Nanoclay and Epoxy-Polyester Hybrid: Microstructure and Mechanical Properties," In Persian, Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol. 26, No. 3, pp. 233-242, 2013.
- [2] Mokhtari, J. Nouri, M. and Jahanbiglari, M., "Chromic Behavior of Conductive Poly (3-Methylthiophene) Nanoparticles-Coated Polyester Fabric", In Persian, Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol. 25, No. 4, pp. 277-287, 2012.
- [3] Hashemikia, S. and Montazer, M., "Stabilization of Nanosized TiO₂ Particles on Knitted Cotton/Polyester Fabric by Citric Acid for Self-cleaning and Discoloration of Reactive Black 5 from Waste Water", In Persian, Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol. 24, No. 1, pp. 33-42, 2011.
- [4] Omid, S. Ahmadi, S. Ghorbani, P. and Moazezi, A., "In Situ Polymerization of ϵ -Caprolactam in the Presence of Polyester Polyol and Nanosilica Toward Amorphous Polyamide6/SiO₂ Nanocomposite," In Persian, Iranian Polymer Journal, Vol. 24, No. 11, pp. 945-952, 2015.
- [5] Raad, R. and Monshi, A., "The Investigating to Physical and Mechanical properties of NanoPolyester matrix composites reinforced with Fiber Glass and silicon carbide," In Persian, JAMT, Vol. 3, No. 1, pp. 61-69, 2010.
- [6] Poorabdollah, M. Beheshty, M.H. and Atai, M., "Investigating Curing Kinetics and Structural Relaxation Phenomena of Unsaturated Polyester Resin Containing Silanized Silica," Journal of Composite Materials, Published online before print, 2015, doi: 10.1177/0021998315604207.
- [7] Suh, D.J. Lim, Y.T. and Park, O.O., "The Property and Formation Mechanism of Unsaturated Polyester-Layered Silicate Nanocomposite Depending on the Fabrication Methods," Polymer, Vol. 41, No. 24, pp. 8557-8563, 2000.
- [8] Mauritz K., "Sol-gel Chemistry," <http://www.pscr.usm.edu/mauritz/solgel.htm>, available in 13, February 2005.
- [9] Abdollahi, H. Ershad-Langroudi, A. Salimi, A. and Rahimi, A., "Anticorrosive Coatings Prepared Using Epoxy-Silica Hybrid Nanocomposite Materials," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 53, No. 27, pp. 10858-10869, 2014.
- [10] Ma, J.Z. Hu, J. and Zhang, Z.J., "Polyacrylate/Silica Nanocomposite Materials Prepared by Sol-Gel Process," Macromolecular Nanotechnology, Vol. 43, No. 10, pp. 4169-4177, 2007.
- [11] Yen, M.S. Kuo, M.C. Chen, C.W. and Wu, J.H., "Sol-Gel Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Materials Comprising SnO₂, Silica, and Thiazole Dyes on Polyester Fabrics for Water Repellent and Warmth Retaining Finishing," Fibers and Polymers, Vol. 16, No. 5, pp. 1106-1112, 2015.
- [12] Xu, L. Shen, Y. Wang, L. Ding, Y. and Cai, Z., "Preparation of Vinyl Silica-based Organic/Inorganic Nanocomposites and Superhydrophobic Polyester Surfaces From It," Colloid and Polymer Science, Vol. 293, No. 8, pp. 2359-2371, 2015.
- [13] Chen, Y. Zhou, S. Chen, G. and Wu, L., "Preparation And Characterization Of Polyester/Silica Nanocomposite Resins," Progress in Organic Coatings, Vol. 54, No. 2, pp. 120-126, 2005.
- [14] Ma, J. Xu, J. Ren, J.H. Yu, Z.Z. and Mai, Y.W., "A New Approach to Polymer/Montmorillonite Nanocomposites," Polymer, Vol. 44, No. 16, pp. 4619-4624, 2003.
- [15] Zare-Hossein-abadi, D. Ershad-Langroudi, A. and Rahimi, A., "Preparation of Anatase Nanoparticles Thin Film Coatings by Sol-Gel Method at Low Temperature and Investigation of Their Photocatalytic Activities," In Persian, Journal of Color Science and Technology, Vol. 3, No. 2, pp. 121-129, 2009.
- [16] Abdollahi, H. Ershad-Langroudi, A. Salimi, A. and Rahimi, A., "Photocatalyst Nanocomposite Hybrid Coatings Based on TiO₂-SiO₂ Core/Shell Nanoparticles: Preparation and Investigation of Weathering and Corrosion Resistance," In Persian, Journal of Color Science and Technology, Vol. 7, No. 2, pp. 151-164, 2013.

- Process: Comparison of Microwave to Conventional Anneal" Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 352, No. 38-39, pp. 4093-4100, 2006.
- [42] Chen, Q., Gim, J., Tan, H., Shen, S.C., Liu, Y.C., Ng, W.K., Zeng, X.T., "Effect of Boehmite Nanorods on the Properties of Glycidoxy-Propyltrimethoxysilane (GPTS) Hybrid Coatings," J Sol-Gel Sci Technol, Vol. 44, No. 2, pp.125-131, 2007.
- [43] Zhang, X.; Tian, X.; Zheng, J.; Yao, X.; Liu, W.; Cui, P.; Li, Y.; "Relationship between Microstructure and Tensile Properties of PET/Silica Nanocomposite Fibers," J. Macromol. Sci. Phys., Vol. 47, No. 2, pp. 368-377, 2008.
- [44] Che, J. Luan, B. Yang, X. Lu, L. and Wang, X., "Graft Polymerization onto Nano-Sized SiO₂ Surface and Its Application to the Modification of PBT," Materials Letters, Vol. 59, No. 13, pp. 1603-1609, 2005.
- [45] Mdletshe, T.S. Mishra, S.B. and Mishra, A.K., "Studies on the Effect of Silicon Carbide Nanoparticles on the Thermal, Mechanical, and Biodegradation Properties of Poly (Caprolactone)," J. Appl. Polym. Sci., Vol. 132, No. 26, pp. 42145: 1-9, 2015.