Journal of
مجله نانومواد
Nanomaterials

Available online: www.jnmr.ir/papers
مجله نانو مواد: ۷:۳ (۱۳۹۰) ۷-۱

بررسی تاثیر اصلاح سطحی نانوذرات TiO_2 بر روی خواص نانوکامپوزیت UP/TiO_2

محمود ترابی انگجی*، لیلا اصغرنژاد، فرهاد ملکی و وهاب گودرزی

دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی شیمی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۰۲/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۰۳/۰۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۰۳/۳۰

چکیده

در این تحقیق، به منظور دستیابی به توزیع همگن نانوذرات TiO_2 در بستر نانوکامپوزیت UP (Unsaturated-Polyester)/TiO_2، سطح نانوذرات TiO_2 با روشی نوین اصلاح یافته است، بدین منظور بعد از اصلاح اولیه سطح نانوذرات اکسید تیتانیوم توسط کوپل مولکول‌های ۳-(متاکریلوکسی) پروپیل تری متوکسی، با انجام واکنش کوپولیمریزاسیون در حضور مونومرهای اتیل اکریلات و متیل متاکریلات سطح نانوذرات TiO_2 مورد اصلاح سطحی مجدد قرار می‌گیرد. طیف‌سنجی FTIR انجام موفقیت آمیز اتصال گروه‌های کوپل شونده و زنجیرهای پلی اکریلات به سطح نانوذرات اکسید تیتانیوم و یا به عبارت دیگر اصلاح سطحی را تایید کردند. برای بررسی مورفولوژی و نحوه توزیع نانوذرات در زمینه پلیمری از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و برای مطالعه خواص نوری نانوکامپوزیت‌ها از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis استفاده شد. نتایج بدست آمده نشان دادند که اصلاح مجدد سطح نانوذرات اکسید تیتانیوم منجر به بهبود خواص پوشش‌دهی در برابر امواج UV و نیز خواص استحکام کششی، خمشی و ضربه‌ای نانوکامپوزیت‌ها شده است.

***واژه‌های کلیدی*: نانوکامپوزیت، نانوذرات اکسید تیتانیوم، دیسپرز، اصلاح سطحی.**

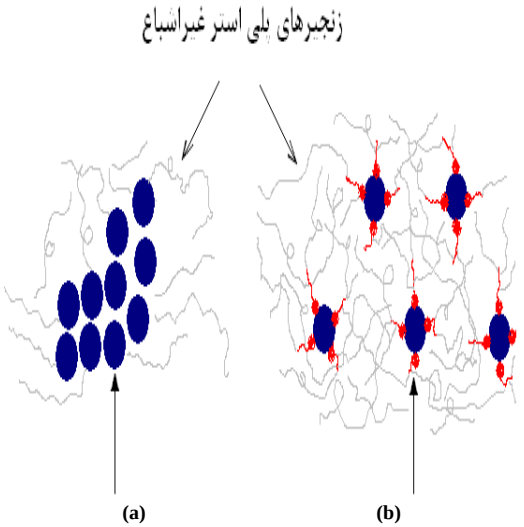
۱- مقدمه

در طی سال‌های گذشته تحقیقات زیادی در جهت تقویت پلیمرها و بهبود خواص آنها در کاربردهای صنعتی انجام گرفته است. تقویت پلیمرها با استفاده از مواد آلی و معدنی بسیار مرسوم بوده است اما تحول انجام گرفته در طی دهه‌های اخیر استفاده از تقویت کننده‌های نانویی به جای تقویت کننده‌های میکرونی یا به عبارت دیگر گذر از کامپوزیت به نانوکامپوزیت می‌باشد. نانوکامپوزیت‌ها به دسته خاصی از کامپوزیت‌ها اطلاق می‌شوند که حداقل یکی از اجزای تشکیل دهنده آنها در ابعاد نانو باشد که در ساده‌ترین حالت شامل جزء پلیمر بعنوان ماتریس و یک جزء نانو بعنوان پرکننده است. با توجه به تنوع پلیمرها و رزین‌ها و همچنین نانومواد پرکننده و کاربردهای فراوان آنها موضوع نانوکامپوزیت‌های پلیمری بسیار گسترده می‌باشد [۴-۱]. در نانوکامپوزیت‌های پلیمری، نوع ماتریس پلیمری و نانوذراتی که بعنوان پرکننده انتخاب می‌شوند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشند [۵]. انواع مختلفی از

* **عهده‌دار مکاتبات:** محمود ترابی انگجی
نشانی: تهران، دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی شیمی
تلفن: ۶۱۱۱۲۲۲۸-۰۲۱، **دورنگار:** ۶۱۱۱۲۲۰۳-۰۲۱، **پست‌الکترونیکی:** Mtorabi@ ut.ac.ir

نانوذرات در ساختار نانوکامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد که از جمله می‌توان به نانوذرات اکسیدی، نانو رس و نانوتیوب‌های کربن اشاره کرد که در این میان اکسیدهای فلزی بدلیل دارا بودن ساختار سه بعدی و خواص یکنواختی که در تمامی جهات نشان می‌دهند از اهمیت خاصی برخوردار می‌باشند.

نانوذرات اکسید تیتانیوم نمونه‌ای از این اکسیدهای فلزی است که می‌تواند خواص متفاوتی را در بسترهای پلیمری ایجاد کند [۶،۷]. نانوذرات TiO_2 بر حسب روش سنتز به سه نوع تقسیم‌بندی می‌شوند: فرم روتیل که به خوبی نور UV را جذب می‌کند و بدلیل همین ویژگی در صنعت پلیمر کاربرد زیادی دارد [۳]، فرم آناتاز بدلیل دارا بودن خواص فوتوکاتالیزوری و فوتوشیمیای در تصفیه آب و هوا و فوتولیز میکروارگانیسم‌ها کاربرد دارد [۸] و نیز فرم پروکسیت که بدلیل ناپایداری در دماهای بالا، کاربردهای صنعتی کمی دارد [۹].



شکل ۱: تصویر شماتیک نانوکامپوزیت تقویت شده با a) نانوذرات اکسید تیتانیوم اصلاح نشده و b) نانوذرات اکسید تیتانیوم (TiO_2) اصلاح مجدد یافته.

علاوه بر دو عامل ذکر شده نوع ماتریس و پرکننده، موضوع مهم دیگری که در تهیه نانوکامپوزیت‌ها باید مورد توجه قرار بگیرد، توزیع نانوذرات در بستر پلیمری است. با توجه به این نکته که در ابعاد نانو سطح تماس افزایش می‌یابد نانوذرات تمایل زیادی به انباشتگی دارند که وقوع این مساله در فاز پلیمری مطلوب نبوده و بعنوان یک فاکتور موثر در جهت کاهش خواص مکانیکی نانوکامپوزیت عمل خواهد کرد. روش‌های متعددی برای مقابله با انباشتگی نانوذرات و توزیع یکنواخت نانوذرات در بستر پلیمر مورد مطالعه قرار گرفته است که یکی از این روش‌ها اصلاح سطحی نانوذرات با کمک یک عامل کوپل شونده می‌باشد. این مواد بدلیل داشتن گروه‌های عاملی فعال با گروه‌های هیدروکسیل موجود بر روی سطح نانوذراتی نظیر نانوسیلیکا و نانوذرات اکسید تیتانیوم واکنش داده و در نتیجه با چسبیدن به سطح نانوذرات سبب افزایش خاصیت آب گریزی آنها می‌شوند. سپس مونومرها با گروه‌های فعال اجزا کوپل شده بر روی سطح نانوذرات واکنش داده و پلیمریزاسیون بر روی سطح نانوذرات ادامه می‌یابد. زنجیرهای پلیمری با اتصال به سطح نانوذرات فضای خالی مابین آنها را پر کرده و با کاهش سطح تماس نانوذرات، سبب کاهش میزان انباشتگی می‌گردند [۱۰]. این پروسه در شکل ۱ نشان داده شده است. در این تحقیق، دو نوع پلی‌استر غیراشباع (Unsaturated-Polyester) تقویت شده با نانوذرات اکسیدتیتانیوم اصلاح نشده و نانوذرات اکسید تیتانیوم اصلاح مجدد یافته تهیه شدند و سپس مورفولوژی، خواص نوری و خواص مکانیکی آنها مورد مقایسه و بررسی قرار گرفته است.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

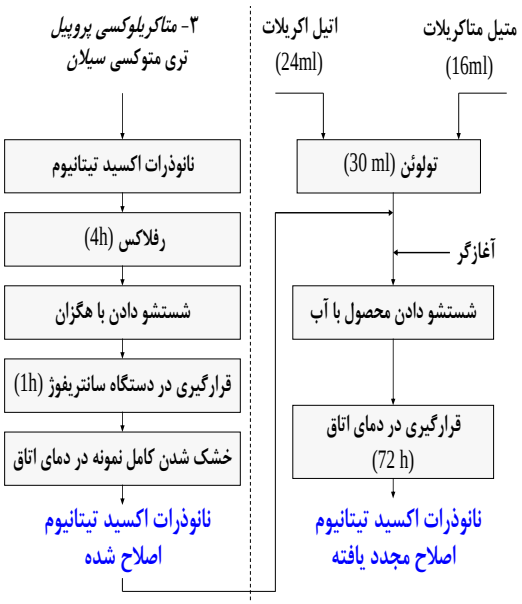
مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق و خواص آنها به شرح زیر می‌باشد:

- نانوذرات TiO_2 به فرم روتیل و با درجه خلوص ۹۹/۵ درصد و قطر متوسط ۲۵ nm تهیه شده از شرکت Sigma-Aldrich.
- متانول، استایرن، پروپان دی‌ال، تولوئن، هگزان، اتیل آکریلات، متیل متاکریلات، فتالیک انیدرید و مالئیک انیدرید تهیه شده از شرکت Merck.
- آغازگر ۲،۲-آزو (بیس ایزوبوتیرو) نیتریل (AIBN)، متیل اتیل کتون پراکساید و کبالت نفتانات تهیه شده از شرکت Fluka.

۲-۲- روش تهیه

۲-۲-۱- روش تهیه نانوذرات TiO_2 اصلاح مجدد شده

روش تهیه نانوذرات TiO_2 اصلاح شده و نانوذرات TiO_2 اصلاح مجدد یافته، در دیاگرام شکل ۲ آورده شده است.



شکل ۲: نمودار گردشی مراحل تولید نانوذرات اکسید تیتانیوم اصلاح مجدد یافته.

۲-۲-۲- روش تهیه نانوکامپوزیت UP/TiO_2

پیش‌پلیمر پلی‌استر از واکنش بین مالئیک انیدرید و پروپان دی‌اُل تهیه می‌شود. مونومر استایرن در دمای ۱۰۰ °C به پیش پلیمر افزوده می‌شود سپس نانوذرات اکسید تیتانیوم اصلاح نشده و اصلاح مجدد یافته در مقادیر کنترل شده (۰/۵، ۱ و ۱/۵ wt.%) به محلول اضافه می‌گردند. توزیع نانوذرات TiO_2 در بستر مورد نظر با کمک یک همزن در دمای ۷۰ °C و به مدت ۴ ساعت انجام می‌گیرد.

۲-۳- دستگاه‌های شناسایی و ارزیابی

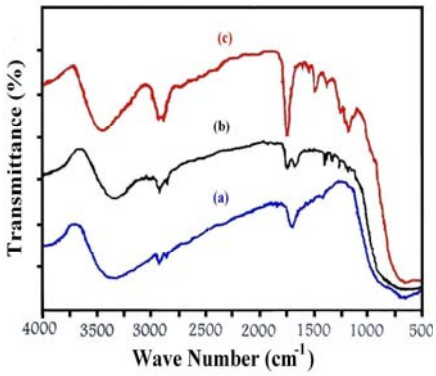
برای بررسی مورفولوژی و نحوه توزیع نانوذرات در زمینه پلیمری از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, JEOL Co) و برای مطالعه گروه‌های عاملی بر روی سطح نانوذرات اکسید تیتانیوم اصلاح شده از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز (FTIR, Nicolet Co., USA) استفاده شد. مطالعه خواص پوشش‌دهی نانوکامپوزیت‌ها در برابر امواج UV با کمک دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل (UV1000f) انجام گرفت. آزمون کشش نانوکامپوزیت‌ها مطابق با استاندارد ASTM-D3039 و با دستگاه (6025K) Instron در دمای اتاق بر روی نمونه‌هایی به طول ۱۵۰ mm، پهنای ۲۵ mm و ضخامت ۳ mm انجام گرفت، سرعت دستگاه ۵ mm/min بود.

استحکام خمشی نیز مطابق با استاندارد ASTM-D790 و با دستگاه Instron (6025K) بر روی نمونه‌هایی به طول ۹۰ mm، پهنای ۱۰ mm و ضخامت ۳ mm انجام شد، همچنین برای بررسی استحکام ضربه‌ای نمونه‌ها از دستگاه تست ضربه (Zwick Co., Germany) استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ارزیابی فرآیند اصلاح سطحی TiO_2

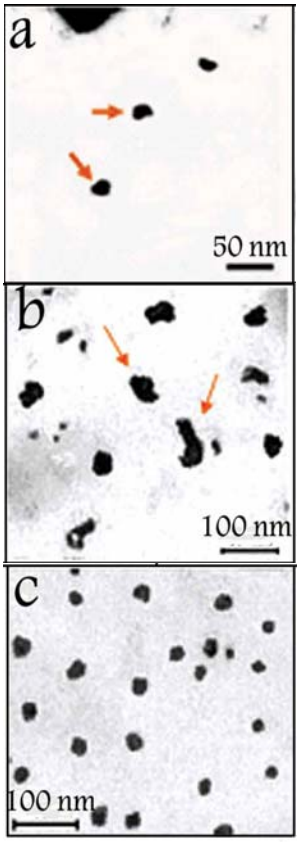
در شکل ۳ منحنی‌های a، b و c به ترتیب نشانگر طیف‌های FTIR نانوذرات اکسید تیتانیوم اصلاح نشده، اصلاح شده با اجزاء کوپل شونده و اصلاح مجدد یافته با پلی اکریلات می‌باشد. از بررسی این طیف‌ها مشخص می‌شود که تمامی آنها دارای یک پیک قوی در محدوده ۳۱۰۰-۳۷۵۰ cm^{-1} می‌باشند که نتیجه ارتعاش گروه‌های هیدروکسیل بر روی سطح نانوذرات است. در منحنی b پیک‌های محدوده ۱۳۰۰-۱۴۵۵ cm^{-1} مربوط به گروه‌های $-CH_3$ و $(-CH_2)_n$ می‌باشند که در حقیقت نشانگر گروه‌های آلیفاتیک اجزاء کوپل شده بر روی سطح نانوذرات TiO_2 است، اما در همین محدوده ما شاهد پیک‌های قوی‌تری در طیف c هستیم که دلیل آن شاخه‌های پلی آکریلات پیوند یافته‌ای است که از طریق اجزاء کوپل شونده به سطح نانوذرات TiO_2 اتصال یافته‌اند. پیک ناحیه ۱۶۵۰ cm^{-1} در منحنی b مربوط به پیوندهای C=C در سطح اجزاء کوپل شده است که شاهد ناپدید شدن این پیک در طیف c بدلیل شرکت پیوند دوگانه در پلیمریزاسیون شده است. بنابراین طیف‌های FTIR انجام موفقیت آمیز اتصال گروه‌های کوپل شونده و زنجیرهای پلی اکریلات به سطح نانوذرات اکسید تیتانیوم و یا به عبارت دیگر اصلاح سطحی را تایید می‌کند.



شکل ۳: طیف a FTIR) نانوذرات TiO_2 اصلاح نشده، b) نانوذرات TiO_2 اصلاح شده و c) نانوذرات TiO_2 اصلاح مجدد شده.

۳-۲- بررسی توزیع ذرات در نانوکامپوزیت

تصاویر TEM نانوذرات TiO_2 و نانوکامپوزیت UP/TiO_2 که حاوی مقادیر و انواع متفاوتی از نانوذرات می‌باشند در شکل ۴ نشان داده شده است.

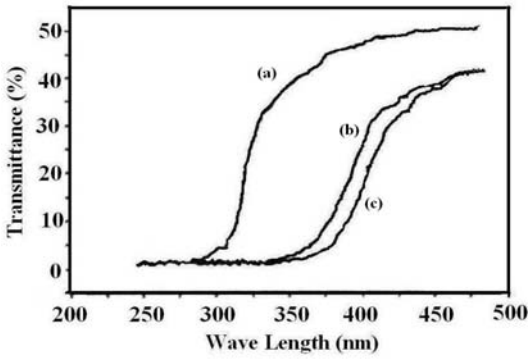


شکل ۴: تصاویر a TEM) نانوذرات TiO_2 اصلاح مجدد یافته، نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با، b) نانوذرات TiO_2 اصلاح نشده (۱/۵ wt.%) و c) نانوذرات TiO_2 اصلاح مجدد یافته (۱/۵ wt.%).

در این تصاویر نقاط تیره مربوط به حضور نانوذرات می‌باشد. شکل ۴a نشان می‌دهد که نانوذرات TiO_2 اصلاح مجدد یافته دارای شکل کروی با قطر متوسط ۲۵ nm می‌باشند. تصاویر ۴b و ۴c به ترتیب مربوط به نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با مقادیر یکسانی از نانوذرات TiO_2 اصلاح نشده و TiO_2 اصلاح مجدد یافته است، از مقایسه این دو تصویر می‌توان به این نتیجه رسید که در حالتی که از نانوذرات TiO_2 اصلاح نشده استفاده شده است ما شاهد آگلومره شدن و انباشتگی نانوذرات در بستر پلیمری هستیم در حالی که با استفاده از نانوذرات TiO_2 اصلاح مجدد یافته این مشکل حل شده و نانوذرات به شکل یکنواخت و مناسبی در بستر پلیمری توزیع شده‌اند (شکل ۴c).

۳-۳- بررسی خواص حفاظتی در برابر UV

به منظور بررسی تاثیر اصلاح سطحی نانوذرات اکسید تیتانیوم در خواص حفاظتی نانوکامپوزیت‌ها از طیف‌های عبوری امواج UV-Vis نمونه‌ها استفاده شده است. همانطوری که در شکل ۵ نشان داده شده است در حالتی که از تقویت کننده استفاده نشده است (طیف a) میزان عبور نور UV بسیار بیشتر از حالتی است که از نانوذرات اکسید تیتانیوم استفاده شده است (طیف b و c)، زیرا ساختار الکترونی نانوذرات TiO_2 به گونه‌ای است که قادر به جذب امواج UV در انتقالات الکترونی بین لایه‌ای می‌باشد [۱۱،۱۲].



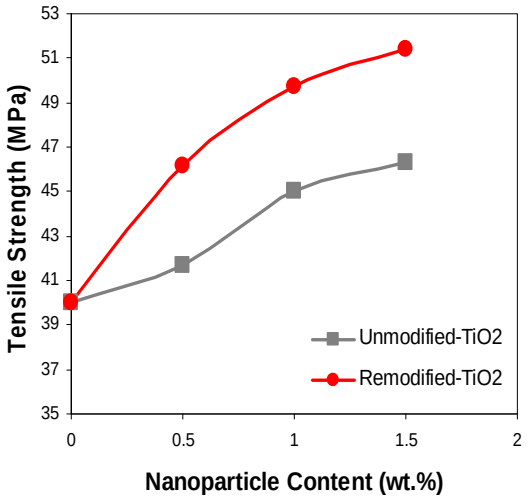
شکل ۵: طیف‌های a UV) پلی‌استر غیراشباعی خالص، b) نانوکامپوزیت تقویت شده با نانوذرات TiO_2 اصلاح نشده (1.5 wt.%) و c) نانوکامپوزیت تقویت شده با نانوذرات TiO_2 اصلاح مجدد یافته (1.5 wt.%).

با مقایسه دو طیف عبوری b و c می‌توان نتیجه گرفت که اصلاح مجدد سطح نانوذرات اکسید تیتانیوم منجر به بهبود خواص حفاظتی نانوکامپوزیت در برابر امواج UV گشته است. توجیه این موضوع با توجه به نحوه توزیع فاز پرکننده در فاز پلیمری (بخش ۳-۲) امکان‌پذیر می‌باشد، در مورد نانوکامپوزیت تقویت شده با نانوذرات اصلاح نیافته، انباشتگی بوجود آمده در پلی‌استر غیر اشباعی باعث کاهش مساحت سطح مورد نظر برای جذب امواج UV و یا به عبارت دیگر عبور بیشتر این امواج می‌گردد. این در حالی است که توزیع مناسب و یکنواخت نانوذرات می‌تواند سبب جذب گسترده تری از امواج UV گردد بطوریکه جذب بالای امواج UV در مورد نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با نانوذرات اکسید تیتانیوم اصلاح مجدد یافته به خوبی این مساله را تایید می‌کند.

۳-۴- بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها

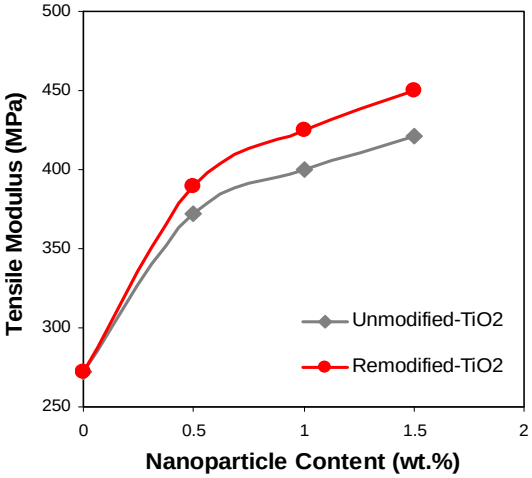
۳-۴-۱- بررسی نتایج آزمون کشش

نتایج مربوط به استحکام کششی، مدول کششی و ازدیاد طول تا شکستگی نمونه‌ها در آزمون کشش، به ترتیب در شکل‌های ۶ تا ۸ آورده شده است.

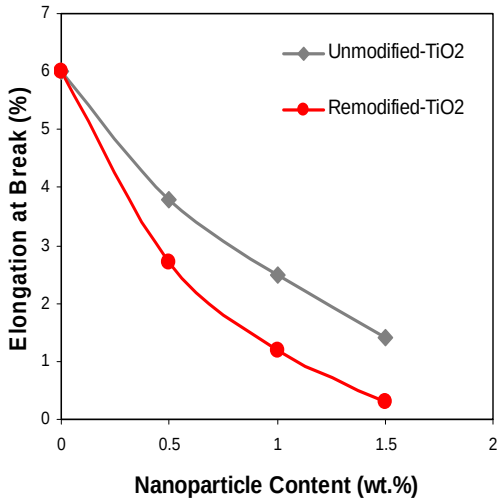


شکل ۶: اثر ترکیب درصدهای مختلف و نوع نانوذرات TiO_2 پرکننده بر استحکام کششی نانوکامپوزیت.

همان‌طوری که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، در هر دو نوع نانوکامپوزیت (تقویت شده با نانوذرات اکسید تیتانیوم اصلاح نشده و نانوذرات اکسید تیتانیوم اصلاح مجدد یافته) با افزایش درصد وزنی فاز پرکننده، میزان استحکام کششی افزایش می‌یابد. اما نکته قابل توجه این است که در درصد وزنی‌های یکسان مقدار استحکام کششی برای نانوکامپوزیت تقویت‌شده با نانوذرات اکسید تیتانیوم اصلاح مجدد یافته بیشتر است، شاید این رفتار مربوط به میزان بر هم کنش پایین مابین نانوذرات و فاز پلیمری در نانوکامپوزیت تقویت شده با نانوذرات اکسید تیتانیوم اصلاح نشده باشد [۱۳]. مشابه نتایج استحکام کششی دقیقا در منحنی مدول کششی نیز قابل مشاهده است (شکل ۷).



شکل ۷: اثر ترکیب درصدهای مختلف و نوع نانوذرات TiO_2 پرکننده بر مدول کششی نانوکامپوزیت.

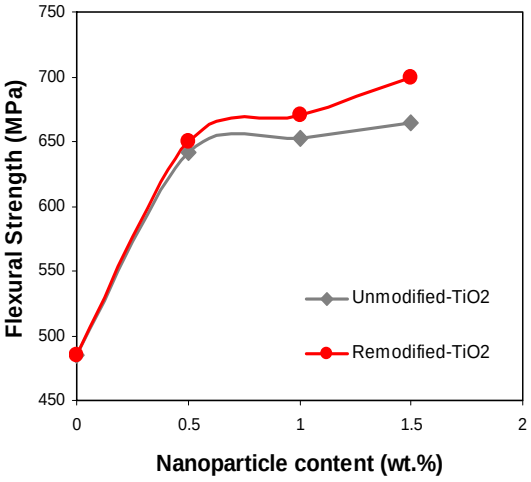


شکل ۸: اثر ترکیب درصدهای مختلف و نوع نانوذرات TiO_2 پرکننده بر ازدیاد طول تا پارگی نانوکامپوزیت.

با توجه به شکل ۸، با افزایش درصد وزنی نانوذرات اکسید تیتانیوم، مقادیر ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌ها کاهش می‌یابد و میزان این کاهش در نانوکامپوزیت تقویت‌شده با نانوذرات اکسید تیتانیوم اصلاح مجدد یافته چشم‌گیرتر می‌باشد.

۳-۴-۲- بررسی نتایج آزمون خمش

شکل ۹ نتایج آزمون خمش نمونه‌ها را نشان می‌دهد، در هر دو نمونه با افزایش درصد وزنی نانوذرات میزان استحکام خمشی افزایش می‌یابد.

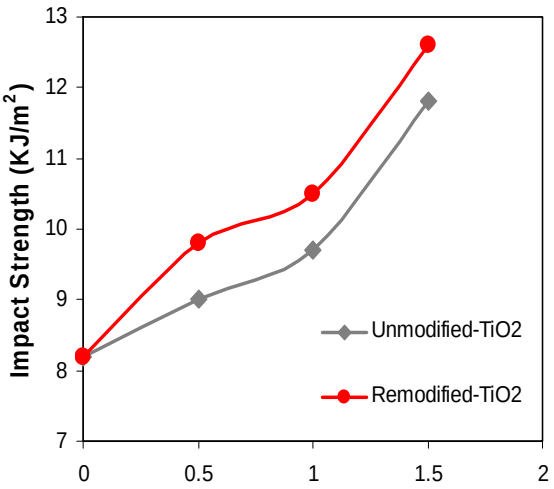


شکل ۹: اثر ترکیب درصدهای مختلف و نوع نانوذرات TiO_2 پرکننده بر استحکام خمشی نانوکامپوزیت.

در درصدهای وزنی یکسان، نانوکامپوزیت تقویت شده با نانوذرات اکسید تیتانیوم اصلاح مجدد یافته دارای استحکام خمشی بیشتری می‌باشد که این موضوع بدلیل توزیع مناسب و یکنواخت نانوذرات در بستر پلیمری است [۱۳،۱۴].

۳-۴-۳- بررسی نتایج آزمون ضربه

رفتار تورق در مواد نانوکامپوزیتی به دو عامل بستگی دارد: ۱- به اندازه ذرات و توزیع آنها ۲- میزان برهم‌کنش مابین ذرات پرکننده و فاز ماتریس، در نتیجه لازمه رسیدن به یک رفتار تورق مطلوب، تامین هر دو فاکتور مذکور می‌باشد [۱۵]. نتایج آزمون خمش نمونه‌ها در شکل ۱۰ نشان داده شده است، در هر دو نمونه افزایش درصد وزنی نانوذرات به افزایش میزان مقاومت به ضربه منجر می‌گردد ولی میزان این افزایش در مورد نانوکامپوزیت تقویت‌شده با نانوذرات اکسید تیتانیوم اصلاح مجدد یافته مشهودتر است زیرا زمانی‌که از نانوذرات اکسید تیتانیوم اصلاح نیافته استفاده می‌گردد، انباشتگی رخ داده منجر به افزایش اندازه ذرات، ایجاد مناطقی با تمرکز تنش و ضعیف شدن بر هم کنش مابین نانوذرات و زنجیرهای پلیمری می‌گردد که تمامی این عوامل سبب کاهش استحکام ضربه‌ای نانوکامپوزیت می‌شود.



شکل ۱۰: اثر ترکیب درصدهای مختلف و نوع نانوذرات TiO_2 پرکننده بر استحکام ضربه‌ای نانوکامپوزیت.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، برای تهیه نانوکامپوزیت UP/TiO_2 از نانوذرات اکسید تیتانیوم اصلاح مجدد یافته استفاده گردید، به منظور اصلاح سطح نانوذرات اکسید تیتانیوم، بعد از اتصال اجزاء کوپل شونده بر روی سطح نانوذرات، واکنش کوپولیمریزاسیون متیل متاکریلات و اتیل اکریلات بر روی سطح نانوذرات انجام گرفت. نتایج آنالیز FTIR موفقیت آمیز بودن عمل اصلاح بر روی سطح نانوذرات را تایید کرد. نتایج تصاویر TEM نشانگر تاثیر مثبت عمل اصلاح سطحی در توزیع مناسب نانوذرات در بستر پلیمری بود که بر اساس طیف‌های UV-Vis منجر به بهبود خواص پوشش‌دهی در برابر امواج UV نانوکامپوزیت‌ها شد.

همچنین نتایج بدست آمده از آنالیز خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها نشان دادند که در موردی که از نانوذرات اکسید تیتانیوم اصلاح مجدد یافته بعنوان تقویت کننده استفاده شده بود افزایش قابل توجهی در خواص استحکام کششی، خمشی و ضربه‌ای نانوکامپوزیت‌ها مشاهده شد.

مراجع

[1] T.E. Twardowski, "Introduction to Nanocomposite Materials: Inc, Lancasteer, Pennsylvania, 2007.
[2] S.N. Bhattacharya, "Polymeric Nanocomposites: Theory and Practice", Hanser Verlag, Monich, 2008.
[3] J. Jordan, K.I. Jacob, R. Tannenbaum, M.A. Sharaf, J. Lwona, *Materials Science and Engineering A*, **393**, 2005, 1.
[4] W. Liu, X. Tian, P. Cui, Y. Li, K. Zheng, Y. Yang, *Journal of Applied Polymer Science*, **91**, 2004, 1229.
[5] J.K. Pandey, K.R. Reddy, A.P. Kumar, R.P. Singh, *Polymer Degradattion and Stability*, **88**, 2005, 234.
[6] E. Dzunuzovic, V. Vodnik, K. Jeremi, J.M. Nedeljkovic, *Materials Letters*, **63**, 2009, 908.
[7] B.K. Teo, C.P. Li, X.H. Sun, N.B. Wong, S.T. Lee, *Inorganic Chemistry*, **42**, 2003, 6723.
[8] M.I. Mejia, J.M. Marin, G. Restrepo, L.A. Rios, C. Pulgarin, J. Kiwi, Applied Catalysis B: *Environmental*, **94**, 2010, 166.
[9] C.B. Murry, D.J. Norris, M.G. Bawendi, *Journal of American Chemical Society*, **115**, 1993, 8706.
[10] V.M.F. Evora, A. Shukla, *Materials Science and Engineering A*, **361**, 2003, 358.
[11] Y. Zhang, G. Xiong, N. Yao, X. Fu, *Catalysis Today*, **68**, 2001, 89.
[12] R.M. Nyffenegger, B. Craft, M. Shaaban, S. Gorer, G. Erley, R.M. Penner, *Chemistry of Materials*, **10**, 1998, 1120.
[13] Z. Wang, G. Xie, X. Wang, Z. Zhang, *Journal of Applied Polymer Science*, **100**, 2006, 4434.
[14] K. Dinakaran, M. Alagar, *Journal of Applied Polymer Science*, **86**, 2002, 2502.
[15] H.H. Kausch, G.H. Michler, *Journal of Applied Polymer Science*, **105**, 2007, 2577.