

تأثیر ذره‌های نانوسیلیکا بر ویژگی‌های سطحی نانوکامپوزیت پلی بوتیلن ترفتالات/سیلیکا

مازیار پروین زاده گشتی^{۱*} و آرش الماسیان^۲

۱- استادیار مهندسی شیمی نساجی و علوم الیاف، گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرری، تهران، ایران

۲- دانشجوی دکترا، گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران

دریافت: مهر ۱۳۹۰، بازنگری اول: اسفند ۱۳۹۰، بازنگری دوم: اردیبهشت ۱۳۹۱، پذیرش: خرداد ۱۳۹۱

چکیده: در این پژوهش مقدار تأثیر ذرات نانو سیلیکا بر ویژگی‌های سطحی پلی (بوتیلن ترفتالات) با روش‌های متفاوت مورد ارزشیابی قرار گرفته است که شامل روش‌های طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، اندازه‌گیری زاویه تماس (CAM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنج انعکاسی (RS) است. نتیجه‌های FTIR نشان می‌دهد که گروه‌های سطحی سیلیکا با گروه‌های انتهایی کربوکسیل یا هیدروکسیل زنجیرهای PBT برهم کنش دارد. تصویرهای میکروسکوپ‌های اتمی و الکترونی نانوکامپوزیت‌ها افزایش زبری سطح را در مقایسه با پلیمر خالص نشان می‌دهد. ویژگی‌های نوری فیلم‌های نانوکامپوزیت در نهایت به وسیله‌ی طیف‌سنج انعکاسی تعیین شده است و ذرات نانوسیلیکا انعکاس سطح فیلم‌ها را افزایش می‌دهند.

واژه‌های کلیدی: نانو سیلیکا، پلی استر، AFM، انعکاس

مقدمه

این منظور، پرکننده‌ها از قبیل رس، کلسیم کربنات، کربن و اکسیدهای متفاوت فلزی به مخلوط پلیمری به‌منظور بهبود برخی از ویژگی‌های مانند افزایش مدول، استحکام، سختی، مقاومت در برابر آتش، ثبات ابعادی، رسانای الکتریکی، مقاومت در برابر حلال و حرارت، قابلیت خیس شوندگی و قابلیت رنگ پذیری بسته به نوع و مقدار نانو ذرات استفاده شده‌اند. فرایند ذوب ریسی هنوز هم کم هزینه‌ترین فرایند برای تولید انبوه نانوکامپوزیت‌های پلیمری ساده و سازگار با محیط زیست است [۷ تا ۱۰].

در این راستا، فعالیت‌های پژوهشی بسیاری در مورد مخلوط کردن نانورس و بستر PBT انجام شده است [۱۱ تا ۲۴]. بعضی پژوهش‌گران ادعا کردند که با نسبت مناسب واکنشگرها و استفاده

پلی (بوتیلن ترفتالات) (PBT) یکی از تجاری‌ترین پلی استرهای آروماتیک ترموپلاستیک با ساختار نیم بلوری در دسترس است که ویژگی‌های گوناگونی شامل نسبت بالای بلوری، مقاومت در برابر ضربه بالا و پایداری گرمایی، دمای شکل‌گیری پایین، سختی بالا و ثبات ابعادی، استحکام، مقاومت در برابر سایش و حلال، عایق الکتریکی خوب، سیکل زمانی کوتاه در شکل‌گیری، مقاومت در برابر آب بالا و ظاهر سطحی خوب دارد. این پلیمر به‌طور قابل توجهی در صنعت خودروسازی، الکترونیک و وسایل پزشکی استفاده می‌شود [۱ تا ۶]. پژوهش‌گران سه روش sol-gel، پلیمراسیون همزمان و فرایند ذوب را برای تهیه نانو کامپوزیت‌های پلیمری توسعه داده‌اند. برای

همکارانش مخلوط‌های PET و PBT را توسط فرایند ذوب ریسی در حضور نانو پرکننده‌های سیلیکا تولید کردند. آن‌ها دریافتند که اختلاط نانو ذرات SiO_2 مانع ایجاد پیوندهای استری در مخلوط PBT/PET از طریق واکنش گروه‌های انتهایی هیدروکسیل PET و PBT با گروه‌های هیدروکسیل سطح SiO_2 می‌شوند [۳۲]. تمام پژوهش‌های قبلی بر ویژگی‌های داخلی نانو کامپوزیت‌های سیلیکا/پلی استر متمرکز شده‌اند و تنها طرح پژوهشی قبلی ما ویژگی‌های سطح نانو کامپوزیت‌های سیلیکا/PET را توضیح می‌دهد [۳۳]. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که نانو سیلیکا با ماهیت آب‌دوست تمایل به مهاجرت به سطح نانو کامپوزیت‌های PET را دارد در صورتی‌که نانو سیلیکا آگریز با زنجیرهای مولکولی PET سازگارتر است. به بیان دیگر، سطوح نانو کامپوزیت سیلیکا/PET بخش زیادی از فوتون‌های تابیده شده را منعکس می‌کند و منحنی‌های بازتاب کامپوزیت‌ها شامل ذرات نانو سیلیکا به طول موج‌های کوتاه تر در گستره UV انتقال یافته که می‌تواند به تأثیر ابعاد کوانتومی نانو سیلیکا نسبت داده شود [۳۴ و ۳۳].

ویژگی‌های سطحی ذرات نانوسیلیکا و شرایط مذاب نقش مهمی در نحوه پخش ذرات نانوسیلیکا در پلی استر دارد. با توجه به این که نانوسیلیکا توسط تولیدکنندگان متفاوت به راحتی در دسترس است و تاکنون پژوهشی در استفاده از آن در مخلوط با پلی بوتیلن ترفتالات جهت بررسی ویژگی‌های سطحی انجام نگرفته است از این رو، مطالعه تأثیر نانوسیلیکا در ویژگی‌های این پلیمر لازم به نظر می‌رسد. بنابراین، مطالعه حاضر به منظور بررسی ویژگی‌های سطح نانو کامپوزیت‌های سیلیکا/PBT حاوی ۱، ۳ و ۵٪ ذرات نانو سیلیکا است.

بخش تجربی

مؤاد

گرانول Lanxess PBT Pocan B 1505000000 از شرکت Lanxess فراهم شده است. این ماده با دانسیته ۱٫۳ گرم در میلی‌لیتر و جریان ذوب ۱۸ گرم در ۱۰ دقیقه است. ذره نانو سیلیکا از شرکت آلمانی، PlasmaChem تهیه شده است. ماهیت آبدوستی پودرهای نانو سیلیکا به حضور گروه‌های هیدروکسیل یا سیلانول در سطح آن‌ها

از رزین اپوکسی در بستر PBT از طریق ذوب ریسی ممکن است بتوان صفحات نانو کامپوزیت پلیمری و الیاف با افزایش دمای ذوب و نسبت بلوری را تولید کرد [۱۸-۱۱].

نانو کامپوزیت رس/PBT می‌تواند از طریق پلیمراسیون همزمان با افزایش دمای تخریب و ویژگی‌های مکانیکی دینامیکی بهبود یافته ممکن است از یک واکنش وسیع و قوی پیوندی بین لایه‌های رس و مولکول‌های انتهایی پلی استر سنتز شود [۲۱-۱۹]. هانگ و همکارانش پیشنهاد کردند که رس می‌تواند به عنوان یک سازگار کننده در مخلوط پلیمری PBT و پلی اتیلن (PE) به دلیل استقرار در سطح اشتراک دو پلیمر و تمایلش به جزء خاص در مخلوط عمل کند [۲۲ و ۲۳].

پژوهش‌گران دیگر اظهار داشتند که ماده معدنی رس می‌تواند با سازگاری با PBT به عنوان گزینه‌ای مناسب در کاربردهای زیست پزشکی مطرح شود [۲۴].

نوع دیگری از پرکننده، نانو ذرات سیلیکاست که دارای ویژگی‌هایی از قبیل سختی بالا، استحکام کششی، مدول بالا، سفتی، درجه بلورینگی بالا، گرانبوی بالا، مقاومت در برابر خزش خوب، ضریب اصطکاک بالا، مقاومت در برابر سایش بالا، مقاومت و چسبندگی مناسب بین نانو کامپوزیت‌های پلیمری است [۲۵].

در مورد پلی استرها مانند پلی اتیلن ترفتالات (PET)، شواهد تجربی نشان می‌دهد که نانو سیلیکا به عنوان یک عامل هسته گذار رفتار نمی‌کند و تأثیر کمی روی درجه بلورینگی دارد که باعث افزایش مدول، استحکام، جهت گیری در مناطق آمورف، ثبات گرمایی و ابعادی PET می‌شود [۲۹-۲۶]. پیوند شیمیایی بین نانوسیلیکا و پیش پلیمر، سازگاری بهتری با زمینه‌ی PBT را نشان می‌دهد و می‌تواند مخلوط همگنی در PBT بدون تجمع ذرات ایجاد کند [۳۰]. روش دیگری که اخیراً انجام شده است تهیه نانو کامپوزیت‌های سیلیکا/PBT از بوتیلن ترفتالات حلقوی (CBT) است. نشان داده شده است که نانو ذرات سیلیکا فرایند پلیمراسیون رزین CBT را گسترش داده‌اند. مدول، استحکام در نقطه پارگی و ازدیاد طول واحد پارگی نانو کامپوزیت‌های PBT به طور قابل توجهی با اختلاط نانو ذرات سیلیکا بهبود یافته است [۳۱]. وانگ و

دمای اتاق و با استفاده از دستگاه Kruss G10 انجام شده است. انرژی‌های آزاد سطح نانوکامپوزیت‌ها توسط روش Owens-Wendt [۳۵] و با استفاده از نظریه چسبندگی بین فازهای جامد و مایع قطبی (γ^p) و غیر قطبی یا پراکندگی (γ^d) تخمین زده شده است. آب و دی‌یدومتان به عنوان مایعات مورد استفاده در آزمایش در رطوبت نسبی ۶۵٪ و دمای 23 ± 2 درجه سانتی‌گراد استفاده شده است. زاویه تماس میانگینی از ۶ موقعیت متفاوت روی نانوکامپوزیت PBT سیلیکای حاوی ۵٪ نانو سیلیکا تعیین شده است. بررسی ریخت‌شناسی سطح نانو کامپوزیت به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی (SEM, Philips, XL30, Netherlands) انجام شده است. نمونه‌ها با لایه طلا تحت شرایط خلاء قبل از آزمایش پوشش داده شده‌اند. حضور سیلیکا روی سطح نانوکامپوزیت به وسیله‌ی سامانه EDX متصل به میکروسکوپ الکترونی تعیین شده است. انعکاس نمونه با استفاده از طیف‌سنج Gretagmacbeth COLOREYE 7000A متصل به یک کامپیوتر مشخص شده است.

نتیجه‌ها و بحث

ویژگی‌های شیمیایی

طیف زیر قرمز PBT خالص و کامپوزیت حاوی ۵٪/PBT نانو سیلیکا در شکل ۱ نشان داده شده است. ارتعاش کششی ضعیف C-H در سطح و CH_2 و ارتعاش‌های خمشی حلقه‌های سطح بنزنی و ارتعاش‌های ساختار حلقوی در PBT در 1503 cm^{-1} ، 1387 ، 1455 ، 1104 ، 873 ، 810 ، 728 و 1503 cm^{-1} مشخص شده‌اند. نوارهای ظاهر شده در 1409 ، 3411 ، 916 cm^{-1} مربوط به ارتعاش درون مولکولی O-H متصل شده به گروه‌های C=O است [۳۶ تا ۳۹]. یک نوار شدید دیگر در ناحیه 1954 cm^{-1} در PBT خالص به چشم می‌خورد که می‌تواند به گروه‌های انیدرید در PBT خالص نسبت داده شد [۳۷]. پیوندهای استری PBT به وسیله‌ی نوار کششی متقارن قوی C-O (گروه‌های کربونیل) در 1172 ، 1207 ، 1271 و 1713 cm^{-1} مشخص شده است. جذب‌های 936 و 1019 cm^{-1} به کشش نامتقارن حلقه‌ها در

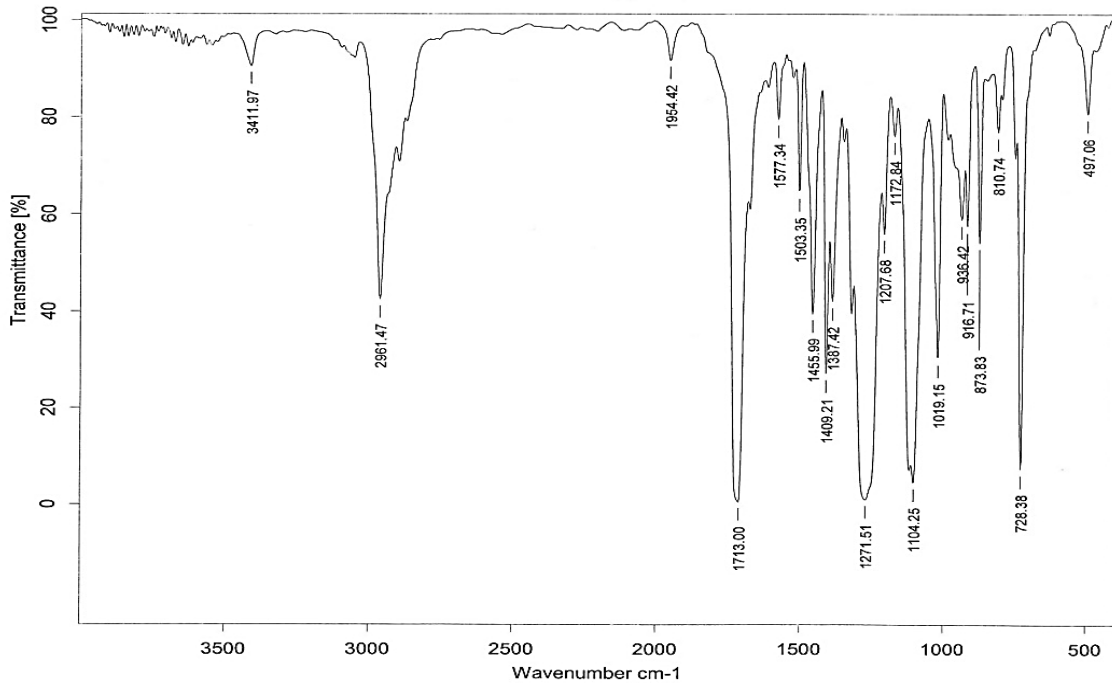
با میانگین اندازه اولیه ۱۴ نانومتر نسبت داده می‌شود. سطح ویژه و دانسیته آن‌ها کمتر از 200 مترمربع بر گرم و 0.48 گرم بر سانتی‌متر مکعب است.

تهیه نانوکامپوزیت

گرانول PBT و نانو ذره سیلیکا در آون به مدت ۱۷ ساعت در 90 درجه سانتی‌گراد قبل از فرایند ذوب ریسی خشک شده‌اند. نانو کامپوزیت‌ها به وسیله‌ی مخلوط کن شده‌اند. دمای مخلوط در 240 درجه سانتی‌گراد به منظور اطمینان از گرانروی مناسب برای مخلوط نگه داشته شد. سرعت چرخش در 60 دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه تعیین شده است. وزن کل ماده در هر حمام 40 گرم بوده است. مقدار نانو ذره سیلیکا در بستر 1 ، 3 و 5 درصد وزنی است. نمونه‌ها توسط پرس آزمایشگاهی در فشار 40000 psi تهیه شده‌اند. دما هر دو صفحه پایین و بالایی پرس در 250 درجه سانتی‌گراد نگه داشته شده است. نمونه‌ها سپس به سرعت با استفاده از آب سرد، خنک شده‌اند.

ویژگی‌های سطحی نانوکامپوزیت‌ها

ویژگی‌های سطحی نانوکامپوزیت‌های تولید شده با استفاده از طیف سنج Nicolet ThermoNicolet NEXUS 870 FTIR Instrument corp., USA متصل به یک کامپیوتر بررسی شده است. طیف سنج مجهز به یک انعکاس سنج برای ارزشیابی انعکاس سطح نانوکامپوزیت ۵٪/PBT نانو سیلیکا در مقایسه با PBT خالص است. ریخت‌شناسی فیلم‌های نانو کامپوزیت PBT/سیلیکا به وسیله‌ی پراش پرتو X با دستگاه SEIFERT/PTS 3003 بررسی شده است. پرتو $\text{Cu K}\alpha$ با طول موج 0.1542 nm در گستره 5 تا 70 درجه و سرعت 1 درجه بر دقیقه برای تهیه الگوها، مورد استفاده قرار گرفته‌اند. برای بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) Park Scientific ساخت کره و مجهز به Auto probe CP model استفاده شده است. اندازه گیری زاویه تماس و تخمین انرژی آزاد سطح نانوکامپوزیت‌ها در



شکل ۱ طیف FTIR نمونه PBT خالص

ایجاد پیوندهای Si-O-C بین ماکرومولکول‌های PBT و سطح نانوذره‌های سیلیکا نسبت داد [۳۳].

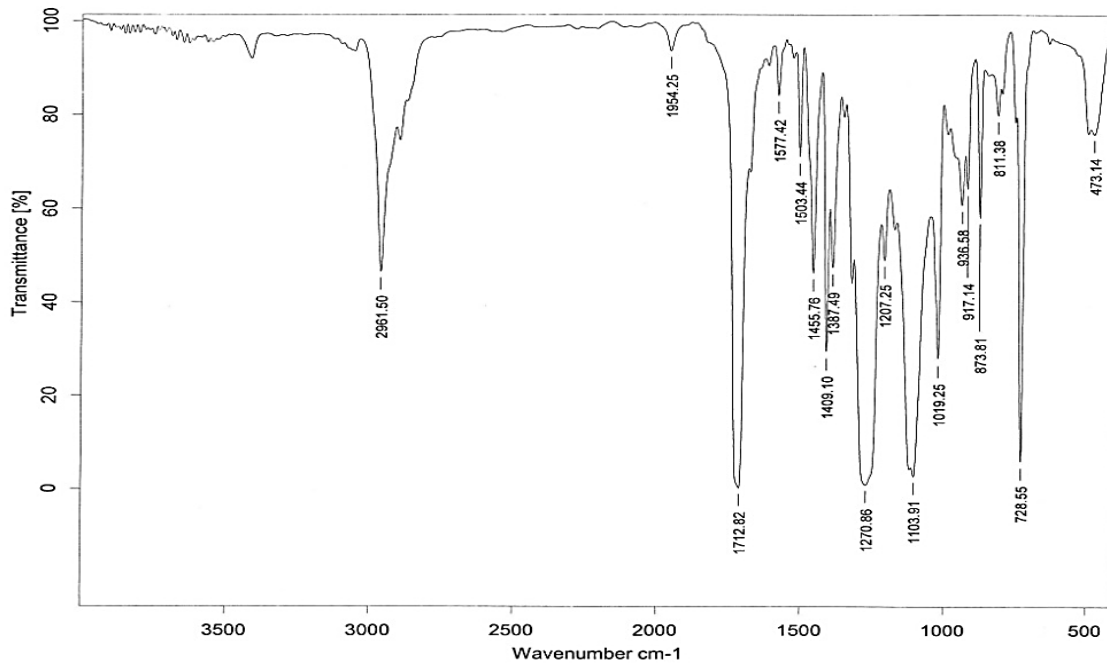
شناسایی نمونه‌ها با XRD

الگوهای XRD ذره‌های سیلیکا و کامپوزیت‌های حاوی مقادیر متغیر (۰، ۱٪ و ۵٪) سیلیکا در شکل‌های ۴ تا ۷ نشان داده شده است.

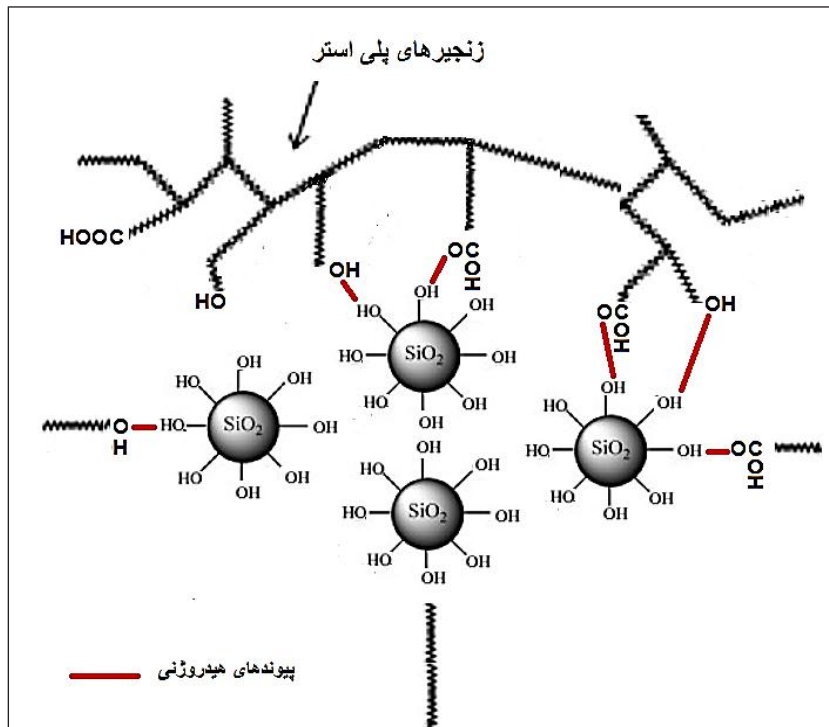
شکل ۴ بیان‌گر آمورف بودن ذره‌های سیلیکاست. پیک‌های شدید الگوی پلیمر PBT در گستره ۱۵ تا ۲۶ درجه در شکل ۵ مشاهده می‌شود. الگوی نمونه‌های نانوکامپوزیت تهیه شده (شکل‌های ۶ و ۷) نشان می‌دهد که با افزایش ذره‌های سیلیکا، تغییر قابل توجهی در الگوی PET به وجود نیامده است. پهن شدن پیک‌ها در الگوی نانوکامپوزیت‌ها به حضور بلورهای کوچک‌تر یا کاهش بخش بلوری به دلیل اختلاط سیلیکا با نانو کامپوزیت PBT نسبت داده می‌شود. می‌توان گفت که ذرات سیلیکا می‌توانند تشعشع تاییده شده از پرتو X را جذب کنند. بنابراین، منجر به پهن شدن پیک‌ها در الگوی نانوکامپوزیت PBT می‌شود [۳۰ تا ۳۲].

زنجیر PBT اختصاص داده شده است [۳۷-۳۹]. همان‌طور که در شکل ۲ می‌توان مشاهده کرد، بعد از ترکیب نانوسیلیکا با گرانول‌های PBT، شدت نوارها در ۹۱۷ و 473 cm^{-1} تغییر کرده است. این نشان می‌دهد تعاملی بین O-H کششی درون مولکولی و O-H خمشی بیرون از سطح در گروه‌های کربوکسیلیک زنجیرهای PBT با گروه‌های سطح نانوذرات سیلیکا ایجاد شده است [۳۸].

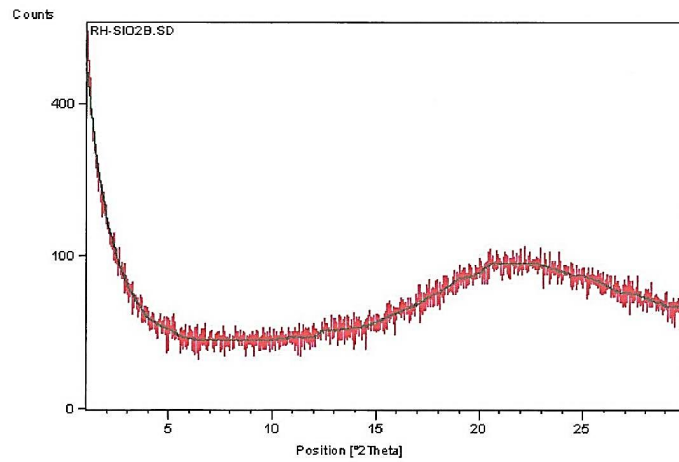
این نتیجه نشان می‌دهد که ذره‌های نانوسیلیکا به سطح پلیمر مهاجرت داشته‌اند که می‌تواند به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسید باشد. این گروه‌ها می‌توانند با ایجاد پیوندهای هیدروژنی با گروه‌های آب‌دوست موجب این‌گونه مهاجرت‌ها به سطح پلیمر شوند. این نتیجه در بررسی انرژی سطحی نمونه‌ها نیز تأیید شده است و در شکل ۳ چگونگی این برهم‌کنش‌ها نشان داده شده است. مطالعه قبلی ما نشان داده است که گروه‌های هیدروکسیل سطح ذره‌های نانوسیلیکا امکان ایجاد پیوند را با گروه‌های انتهایی کربوکسیل یا هیدروکسیل زنجیرهای PBT افزایش می‌دهند. در این پژوهش شکل‌گیری شبکه‌های پلیمری را می‌توان به



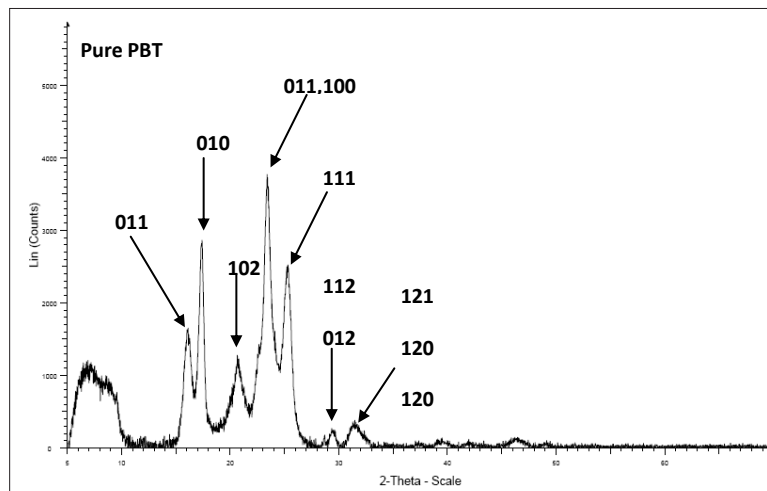
شکل ۲ طیف FTIR کامپوزیت PBT/۵٪ نانوسیلیکا



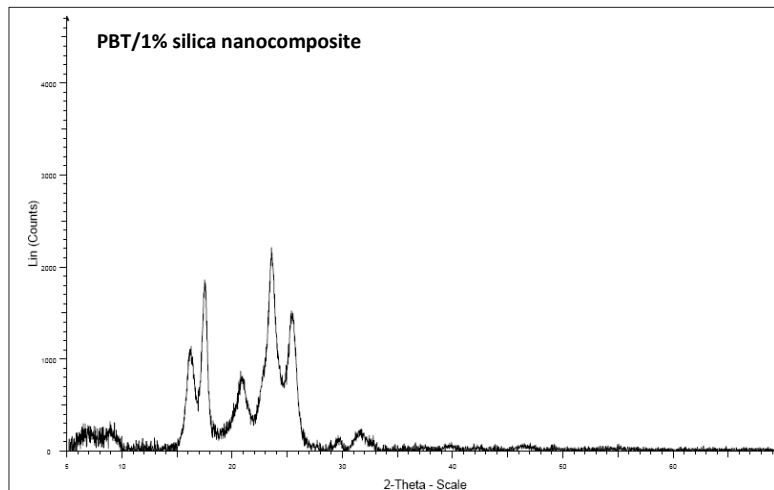
شکل ۳ چگونگی تجمع و برهمکنش‌های گروه‌های آب‌دوست سیلیکا با زنجیرهای پلیمر



شکل ۴ الگوی XRD برای نانو ذره سیلیکا



شکل ۵ الگوی XRD نمونه PBT خالص



شکل ۶ الگوی XRD کامپوزیت PBT پوشش داده شده با ۱٪ نانوسیلیکا

بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها

منجر به قرارگیری ذره‌های نانو سیلیکا در سطح کامپوزیت می‌شود و در نتیجه برهم‌کنش بین دو ماده سبب جمع شدن سیلیکا بر روی سطح PBT می‌شود. این پدیده با کارهای مشابه گزارش شده نیز هم‌خوانی دارد [۳۹ تا ۴۳]. با افزایش درصد نانوذرات سیلیکا به ۳٪ و ۵٪، تمایل به تشکیل توده‌های ذرات در سطح پلیمر بیشتر می‌شود که به دلیل برهم‌کنش متقابل و نیروی جاذبه بین خود ذرات نانوسیلیکا است. ایجاد این توده‌ها در پلیمر حاوی ذره‌های آب‌دوست می‌تواند در نتیجه تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل در سطح ذره‌های نانو سیلیکا باشد.

اندازه‌گیری زاویه تماس و انرژی آزاد

دو سیال دی دومتان و آب در این آزمایش استفاده شده است. کشش سطحی، انرژی آزاد سطحی قطبی (γ^p) و غیر قطبی یا پراکندگی (γ^d) مایعات در جدول ۲ ارایه شده است. هم‌چنین جدول ۳ تغییرات انرژی آزاد سطح PBT خالص و نانو کامپوزیت حاوی ۵٪ سیلیکا محاسبه شده با روش Owens را نشان می‌دهد. نانو ذره سیلیکا قرار گرفته در بستر PBT زاویه تماس آب را افزایش می‌دهد که این مسأله در مورد دی دو متان نتیجه معکوس داشته است. به عبارت دیگر، کاهش انرژی آزاد سطح کامپوزیت PBT، سبب کاهش انرژی آزاد کل سطح می‌شود. نانوسیلیکا تمایل زیادی به تجمع دارد که این ممکن است موجب برخی تغییرات در جهت گیری زنجیرهای پلیمری PBT در سطح نانو کامپوزیت شود، در نتیجه انرژی آزاد سطحی غیر قطبی یا پراکندگی γ^d نانو کامپوزیت کاهش می‌یابد.

جدول ۲ کشش سطحی دو مایع استفاده شده در این مطالعه

مایع استفاده شده	کشش سطحی (mN/m)	γ^d (mN/m)	γ^p (mN/m)
دی پدو متان	۵۰٫۸	۵۰٫۸	۰
آب	۷۲٫۸	۲۱٫۸	۵۱

جدول ۳ اختلافات انرژی آزاد سطح نانو کامپوزیت‌های متفاوت محاسبه شده به روش Owens

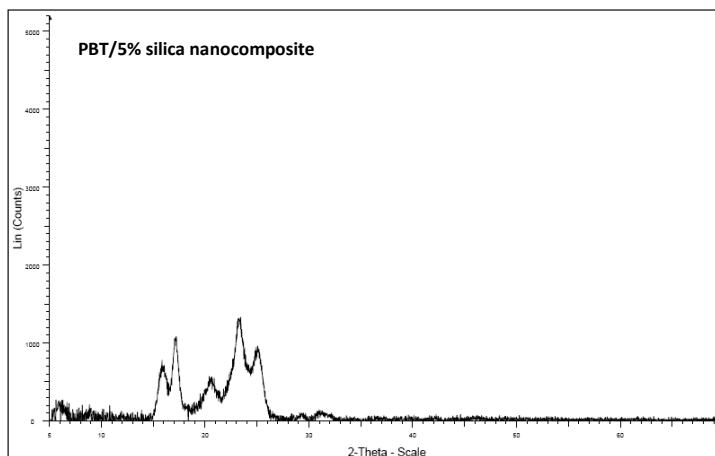
نمونه	Average contact angle (°)		γ^p (mN/m)	γ^d (mN/m)	γ^T (mN/m)
	آب	دی پدو متان			
PBT خالص	۷۴٫۱	۶۱٫۹	۲۷٫۴۶	۹٫۴۲	۲۶٫۸۸
PBT حاوی ۵٪ نانوسیلیکا	۸۶٫۵	۵۱٫۱	۲٫۶۲	۳۳٫۶۴	۲۶٫۲۵

شکل‌های ۸ و ۹ تصویرهای دو و سه بعدی سطح PBT خالص و نانو کامپوزیت حاوی ۵٪ نانو سیلیکا را نشان می‌دهد. کامپوزیت PBT/نانو سیلیکا افزایش زبری سطح را در مقایسه با PBT خالص با سطح به نسبت نرم نشان می‌دهد. زبری متوسط سطح در جدول ۱ نشان داده شده است. مواد افزودنی معدنی همواره جهت اصلاح سطح در بستر پلیمر و ایجاد ویژگی‌های جدید در پلیمر استفاده شده است [۴۰ و ۴۱]. به‌طور کلی، افزودنی‌های معدنی به دلیل عوامل متعددی از قبیل ابعاد، تحرک، ویژگی‌های گروه‌های انتهایی، ترکیب نسبی و ساختار مولکولی قادر به مهاجرت به سطح پلیمرها هستند. همان‌طور که پیش از این دیده شده است، طیف زیر قرمز نمونه‌ها نشان می‌دهد که بعد از ورود ذرات نانو سیلیکا به بستر PBT، برخی فعل و انفعالات بین پلیمر و ذرات نانوسیلیکا آب‌دوست اتفاق می‌افتد. مشکل عمده در تمام نانو کامپوزیت‌های حاوی نانو ذرات، متراکم شدن ذرات در سطح به دلیل سطح مخصوص بالای آن‌هاست. مطالعه قبلی ما این پدیده را در مورد نانو سیلیکا و نانو رس به کار رفته در PET تایید می‌کند [۳۳ و ۳۴]. با توجه به شکل‌ها، در غلظت ۱٪ از ذرات امکان پراکندگی یکنواخت آن‌ها در پلیمر وجود دارد در صورتی که با افزایش غلظت نانوسیلیکا این امکان کاهش یافته و ذرات فضای کمتری جهت توزیع یکنواخت در بستر پلیمر دارند. بنابراین، امکان افزایش تجمع در غلظت ۵٪ از نانوسیلیکا در پلی بوتیلن ترفتالات وجود دارد. افزون‌بر آن با نزدیک شدن ذرات به یکدیگر امکان ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین ذرات سیلیکا در بستر پلی بوتیلن ترفتالات افزایش می‌یابد.

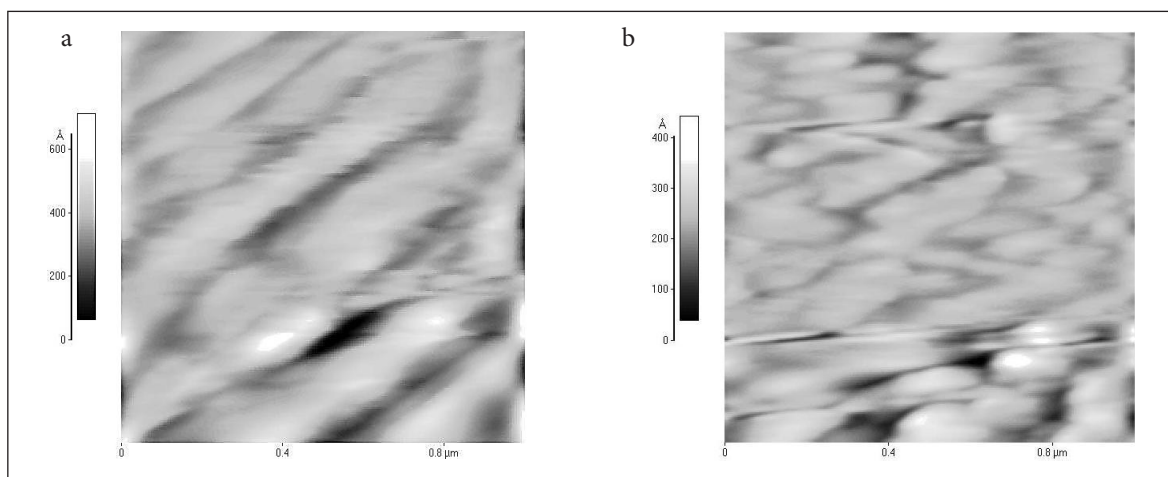
جدول ۱ زبری سطح PBT خالص و کامپوزیت PBT/۵٪ نانو سیلیکا

نمونه	RMS (Å)	Average surface roughness (Ra) (Å)
پلیمر خالص	۳۶٫۲	۲۶٫۲
پلیمر حاوی ۵٪ نانوسیلیکا	۶۵٫۲	۴۷٫۸

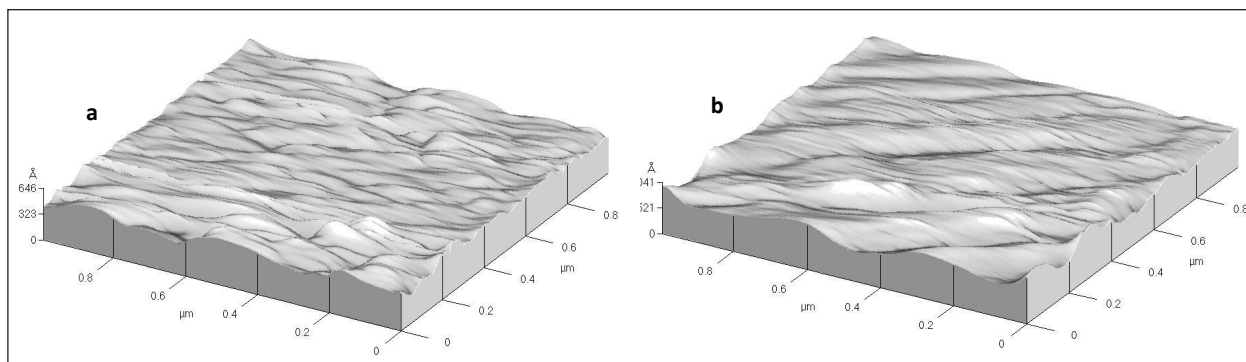
شکل ۱۰ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی سطوح PBT خالص و کامپوزیت‌های متفاوت PBT/نانو سیلیکا را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، PBT خالص سطح به نسبت صاف و یکنواختی دارد. افزوده شدن ذره‌های نانو سیلیکا به بستر PBT



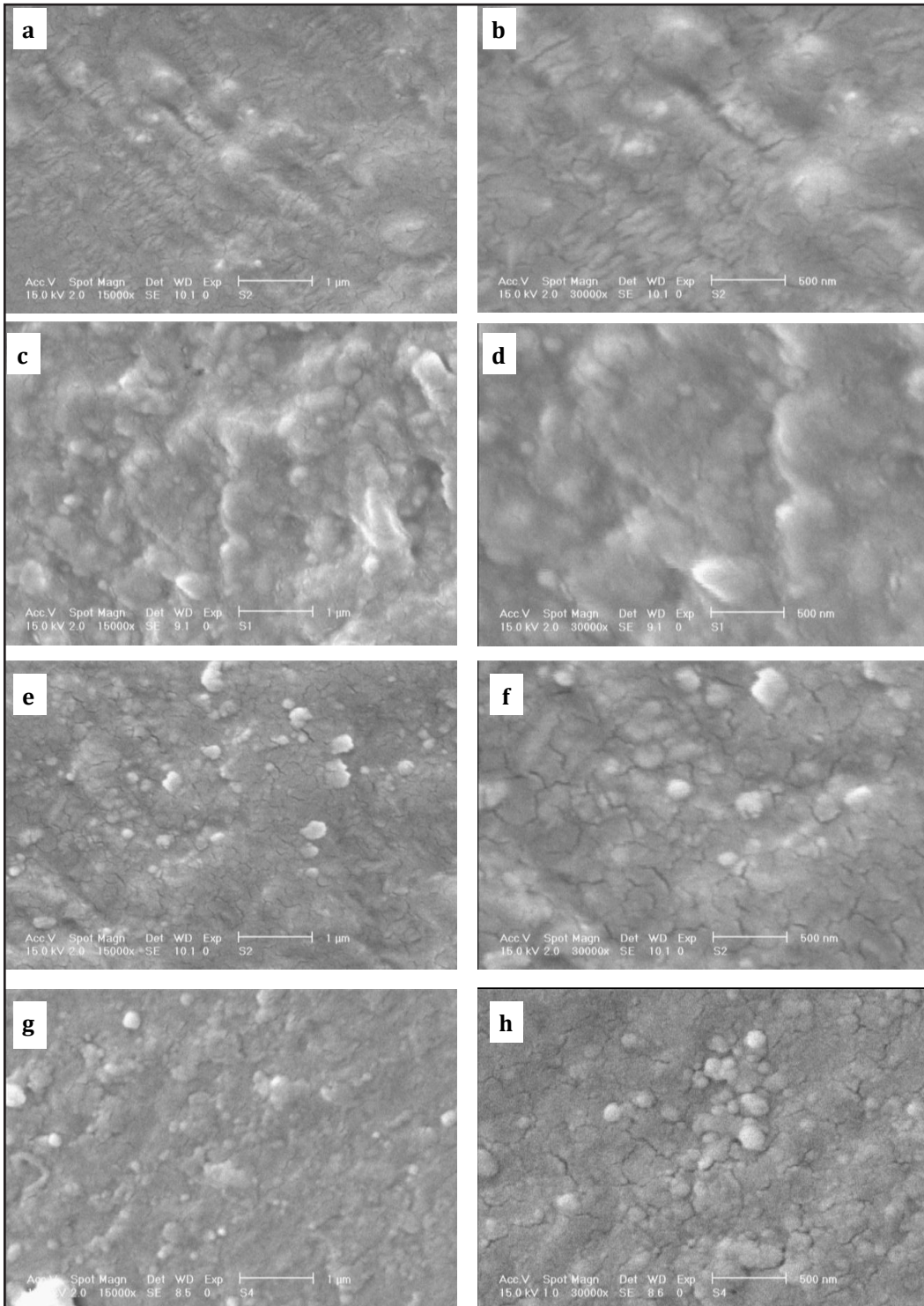
شکل ۷ الگوی XRD برای کامپوزیت PBT پوشش داده شده با ۵٪ نانوسیلیکا



شکل ۸ تصویرهای دو بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی برای (a) PBT خالص و (b) پلیمر حاوی ۵٪ نانوسیلیکا



شکل ۹ تصویرهای سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی برای (a) PBT خالص و (b) پلیمر حاوی ۵٪ نانوسیلیکا



شکل ۱۰ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی کامپوزیت‌های تهیه شده با بزرگنمایی‌های متفاوت (a) PBT خالص در $15000 \times$ ، (b) PBT خالص در $30000 \times$ ، (c) PBT / ۱٪ نانو سیلیکا در $15000 \times$ (d) PBT / ۱٪ نانو سیلیکا در $30000 \times$ (e) PBT / ۳٪ نانو سیلیکا در $15000 \times$ (f) PBT / ۳٪ نانو سیلیکا در $30000 \times$ (g) PBT / ۵٪ نانو سیلیکا در $15000 \times$ و (h) PBT / ۵٪ نانو سیلیکا در $30000 \times$

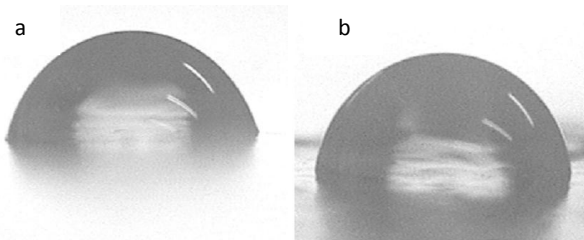
طیفی افزایش یافته است که با افزایش درصد نانو سیلیکا در نانو کامپوزیت این مقدار بیشتر شده است. این امر ممکن است به دلیل ابعاد بزرگ‌تر ذره نانو سیلیکا باشد که باعث افزایش پراکندگی در گستره مریی شده است [۳۳ و ۳۴]. ماده غیر آلی در این مطالعه سیلیکا بوده است که به عنوان یک عنصر نیم رسانای نوری با ضریب شکست به نسبت بالاست. سطح این ذرات بخش زیادی از تابش تشعشع در گستره طیف ۳۰۰ و ۸۰۰ نانومتر را منعکس می‌کند. هنگامی که نانو سیلیکا به پلیمر PBT افزوده می‌شود، شدت نور منعکس شده در ناحیه مریی افزایش می‌یابد. با این حال، حتی در طول موج‌های کوتاه‌تر مریی، افزایش انعکاس برای PBT حاوی ۱٪ نانو سیلیکا نیز برجسته است. نتیجه‌های مشابهی در مطالعه قبلی ما به دست آمده است که می‌تواند به افزایش تدریجی پراکنش در طول موج‌های کوتاه‌تر به وسیله‌ی نانو ذره‌های بزرگ‌تر نسبت داده شود. افزون بر این، برخی پژوهش‌گران اظهار داشتند که افزایش در پراکندگی تشعشع در نتیجه حضور گروه‌های OH روی سطح سیلیکا در پوشش‌های متفاوت آلی و سیلیکاست [۴۴ تا ۴۷].

ویژگی سطحی کامپوزیت‌های PBT یکی دیگر از عوامل مؤثر بر انعکاس این قبیل کامپوزیت‌هاست. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده، حضور نانو سیلیکا در سطح PBT موجب افزایش زبری سطح به دلیل ابعاد بزرگ ذره و همچنین افزایش تجمع در سطح می‌شود که بر رفتار انعکاسی مؤثر است. این نتیجه در راستای نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌های AFM، SEM و EDX در این پژوهش است.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، نانو کامپوزیت‌های PBT/سیلیکا تهیه شده است و اثرات ذرات سیلیکا روی ویژگی‌های سطح کامپوزیت‌ها بررسی شده است. کاهش در شدت باندها در مطالعات طیف سنجی FTIR-ATR می‌تواند به دلیل برهم‌کنش بین گروه‌های کربوکسیلیک در زنجیرهای PBT و گروه‌های سطح ذره‌های سیلیکا باشد. مشاهده نتیجه‌های آزمون‌های زاویه تماس، AFM

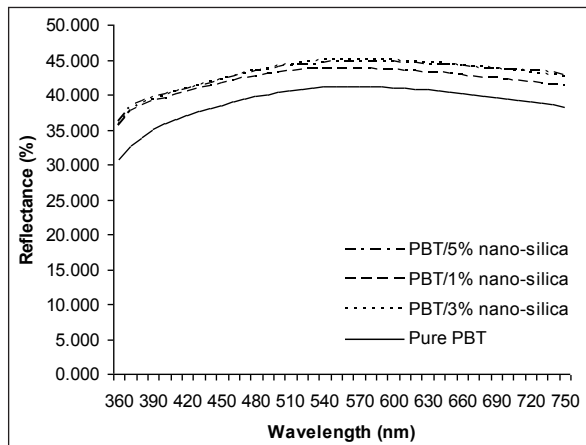
شکل ۱۱ تصویرهای قطره آب را روی PBT خالص و کامپوزیت PBT/۵٪ نانو سیلیکا نشان می‌دهد. مشهود است که گروه هیدروکسیل سطح نانو ذرات سیلیکا به طور معمول انرژی‌های آزاد سطحی بسیار زیادی را ایجاد می‌کنند. برخی عوامل مقدار جذب و دفع آب را از سیلیکا تحت تأثیر قرار می‌دهند از جمله غلظت و نوع گروه‌های سطح، سطح مخصوص، ابعاد متوسط ذرات و نوع قرارگیری ذرات اولیه در تجمع. می‌توان نتیجه گرفت که نانو ذرات با انرژی آزاد سطح زیاد و ابعاد بزرگ‌تر به طور مساوی درون بستر PBT به دلیل گروه‌های شیمیایی محدود تقسیم نمی‌شوند [۳۹ تا ۴۲].



شکل ۱۱ تصویرهای قطره آب روی کامپوزیت‌های متفاوت PBT خالص، (a) PBT / ۵٪ نانو سیلیکا (b)

ویژگی‌های نوری

شکل ۱۲ طیف انعکاسی منحنی‌های کامپوزیت‌های متفاوت PBT/نانو سیلیکا را همراه با PBT خالص نشان می‌دهد. براساس نتیجه‌ها، مقدار انعکاس نانو کامپوزیت PBT/۱٪ سیلیکا در ناحیه



شکل ۱۲ منحنی‌های انعکاس PBT خالص به همراه کامپوزیت‌های متفاوت PBT / نانو سیلیکا

نوری نشان می‌دهد که سطوح نانو کامپوزیت PBT / سیلیکا بخش عظیمی از فوتون‌های تابیده شده را منعکس می‌کند که می‌تواند به دلیل پراکندگی تجمع نانو ذره‌های سیلیکا بزرگ‌تر باشد.

و SEM نشان می‌دهد که نانو ذره‌های سیلیکا تمایل به مهاجرت به سطح کامپوزیت‌های PBT دارند و با زنجیرهای مولکولی پلیمر کمتر سازگارند. نتیجه‌های به‌دست آمده از اندازه‌گیری‌های

مراجع

- [1] Sinha Ray, S.; Okamoto, M.; Progress in Polymer Science, 28, p.p 1539-1641, 2003.
- [2] Leszczyńska, A.; Njuguna, J.; Pielichowski, K.; Banerjee, J.R.; Thermochemica Acta, 453, p.p 75-96, 2007.
- [3] Leszczyńska, A.; Njuguna, J.; Pielichowski, K.; Banerjee, J.R.; Thermochemica Acta, 454, p.p 1-22, 2007.
- [4] Pesetskii, S.S.; Bogdanovich, S.P.; Myshkin, N.K.; J. Friction and Wear, 28, p.p 457-475, 2007.
- [5] Bhat, G.; Hegde, R.R.; Kamath, M.G.; Deshpande, B.; J. Engineered Fibers and Fabrics, 3, p.p 22-34, 2008.
- [6] Njuguna, J.; Pielichowski, K.; Desai, S.; Polymers for Advanced Technologies, 19, p.p 947-959, 2008.
- [7] Ma, J.; Xu, J.; Ren, J.H.; Yu, Z.Z.; Mai, Y.W.; Polymer, 44, p.p 4619-4624, 2003.
- [8] Burgentzlé, D.; Duchet, J.; Gérard, J.F.; Jupin, A.; Fillon, B.; J. Colloid and Interface Science, 278, p.p 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.; Zammarano, M.; Polymer Degrad. Stabil., 92, p.p 2206, 2007.
- [10] Calcagno, C.I.W.; Mariani, C.M.; Teixeira, S.R.; Mauler, R.S.; Polymer, 48, p.p 966-974, 2007.
- [11] Xiao, J.; Hu, Y.; Kong, Q.; Song, L.; Wang, Z.; Chen, Z.; Fan, W.; Polym. Bull., 54, p.p 271, 2005.
- [12] Xiao, J.; Hu, Y.; Wang, Z.; Tang, Y.; Chen, Z.; Fan, W.; European Polymer Journal, 41, p.p 1030-1035, 2005.
- [13] Wu, D.; Zhou, C.; Fan, X.; Mao, D.; Bian, Z.; Polym. Degrad. Stabil., 87, p.p 511, 2005.
- [14] Wu, D.; Zhou, C.; Hong, Z.; Mao, D.; Bian, Z.; European Polymer Journal, 41, p.p 2199, 2005.
- [15] Al-Mulla, A.; Mathew, J.; Yeh, S.K.; Gupta, R.; Applied Science and Manufacturing, 39, p.p 204-217, 2008.
- [16] Nirukhe, A.B.; Shertukde, V.V.; J. Applied Polymer Science, 113, p.p 585-592, 2009.
- [17] Chang, J.H.; Mun, M.K.; Kim, J.C.; J. Applied Polymer Science, 106, p.p 1248-1255, 2007.
- [18] Hwang, S.S.; Liu, S.P.; Hsu, P.P.; Yeh, J.M.; Chang, K.C.; Lai, Y.Z.; Int. Commun. Heat Mass. Tans., 37, p.p 1036, 2010.
- [19] Wu, F.; Yang, G.; Mater. Let. 63, p.p 1686, 2009.
- [20] Berti, C.; Fiorini, M.; Sisti, L.; European Polymer Journal, 45, p.p 70, 2009.
- [21] Chang, J.H.; An, Y.U.; Ryul, S.C.; Giannelis, E.P.; Polymer Bulletin, 51, p.p 69-75, 2003.
- [22] Hong, J.S.; Kim, Y.K.; Ahn, K.H.; Lee, S.J.; Kim, C.; Rheol. Acta, 46, p.p 469, 2007.
- [23] Hong, J.S.; Kim, Y.K.; Ahn, K.H.; Lee, S.J.; Kim, C.; Polymer, 47, p.p 3967-3975, 2006.
- [24] Risbud, M.; Nabi-Saheb, D.; Jog, J.; Bhonde, R.; Biomaterials, 22, p.p 1591-1597, 2001.
- [25] Xanthos, M.; Wiley, Weinheim, 2005.
- [26] Bikiaris, D.; Karavelidis, V.; Karayannidis,

- G.; *Macromolecular Rapid Communications*, 27, p.p 1199 -1205, 2006.
- [27] Tian, X.; Zhang, X.; Liu, W.; Zheng, J.; Ruan, C.; Cui, P.; *J. Macromol. Sci. Phys.*, 45, p.p 507, 2006.
- [28] Chae, D.W.; Kim, B.C.; *J. Materials Science*, 42, p.p 1238-1244, 2007.
- [29] Zhang, X.; Tian, X.; Zheng, J.; Yao, X.; Liu, W.; Cui, P.; Li, Y.; *J. Macromol. Sci. Phys.*, 47, p.p 368, 2008.
- [30] Che, J.; Luan, B.; Yang, X.; Lu, L.; Wang, X.; *Materials Letters*, 59, p.p 1603-1609, 2005.
- [31] Jiang, Z.; Siengchin, S.; Zhou, L.M.; Steeg, M.; Karger-Kocsis, J.; Man, H.C.; *Applied Science and Manufacturing*, 40, p.p 273-278, 2009.
- [32] Wang, F.; Meng, X.; Xu, X.; Wen, B.; Qian, Z.; Gao, X.; Ding, Y.; Zhang, S.; Yang, M.; *Polymer Degradation and Stability*, 93, p.p 1397-1404, 2008.
- [33] Parvinzadeh, M.; Moradian, S.; Rashidi, A.; Yazdanshenas, M.E.; *Applied Surface Science*, 256, p.p 2792-2802, 2010.
- [34] M. Parvinzadeh, Moradian, S.; Rashidi, A.; Yazdanshenas, M.E.; *Polymer-plastics technology and engineering*, 49, p.p 874-884, 2010.
- [35] Stamm, M.; "Polymer surfaces and interfaces", Springer, Dresden, 2008.
- [36] Pouchert, C.J.; "The Aldrich library FT-IR spectra", Milwaukee, 1985.
- [37] Schmid, G.H.; "Organic chemistry", St. Louis, 1996.
- [38] Mohan, J.; "Organic spectroscopy: principles and application", New Delhi, 2000.
- [39] Hinder, S.J.; Lowe, C.; Maxted, J.T.; Watts, J.F.; *J. Coatings Technology and Research*, 54, p.p 104, 2005.
- [40] Jalili, M.M.; Moradian, S.; *Progress in Organic Coatings*, 66, p.p 359-366, 2009.
- [41] Jalili, M.M.; Moradian, S.; Dastmalchian, H.; Karbasi, A.; *Progress in Organic Coatings*, 59, p.p 81-87, 2007.
- [42] Lee, Y.G.; Oh, C.; Kim, D.W.; Jun, Y.D.; O, S.G.; *J. Ceram. Process. Res.*, 9, p.p 302, 2008.
- [43] Rahman, I.A.; Vejayakumaran, P.; Sipaut, C.S.; Ismail, J.; Abu-Bakar, M.; Adnan, R.; Chee, C.K.; *Ceramic Inter.*, 32, p.p 691-699, 2006.
- [44] Houa, Y.D.; Wanga, X.C.; Wua, L.; Chena, X.F.; Dinga, Z.X.; Wanga, X.X.; Fu, X.Z.; *Chemosphere*, 72, p.p 414, 2008.
- [45] Parvinzadeh, M.; Ebrahimi, I.; *Appl. Surf. Sci.*, 257, p.p 4062, 2011.
- [46] Parvinzadeh, M.; Hajiraissi, R.; *J. Surfactants and Detergents*, 11, p.p 269-273, 2008.
- [47] Parvinzadeh, M.; Hajiraissi, R.; *Tenside Surfactant Deterg.*, 45, p.p 254, 2008.

Effect of nanosilica particles on surface properties of poly butylenes terephthalate/silica nanocomposite

M. Parvinzadeh-Gashti^{1,*} and A. Almasian²

1. Assistant Prof. of Textile Engineering, Textile Chemistry and Fiber Science, Department of Textile, Islamic Azad University, Shahre Rey Branch, Tehran, Iran
- 2- PhD student, Department of Environmental Researches, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran

Received: October 2011, First Revised: March 2012, Second Revised: April 2012, Accepted: May 2012

Abstract: Influence of nanosilica on surface properties of poly(butylene terephthalate) was investigated by making use of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), atomic force microscopy (AFM), contact angle measurement (CAM), scanning electron microscopy (SEM) and reflectance spectroscopy (RS). FTIR results indicated that surface groups of silica have some interfacial interactions and bonding with carboxyl or hydroxyl end groups of PBT chains. AFM and SEM figures of the resultant nanocomposites illustrated increased surface roughness compared to pure PBT. Optical properties of nanocomposite films were finally determined by the aid of reflectance spectrophotometer.

Keywords: Nanosilica, Polyester, AFM, Reflectance