



بررسی تاثیر نوع نانوسیلیس بر خواص رنگرزی نانوکامپوزیت پلی اتیلن ترفتالات/سیلیس

مازیار پروین زاده گشتی^{۱*}، سیامک مرادیان^{۲،۳}، ابوسعید رشیدی^۴، محمد اسماعیل یزدانشناس^۵

۱- استادیار، گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرری، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۴-۱۸۱۵۵

۲- استاد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۳- قطب علمی رنگ، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۴- دانشیار، گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران، صندوق پستی: ۷۷۵-۱۴۵۱۵

۵- دانشیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، یزد، ایران، صندوق پستی: ۱۱۵

تاریخ دریافت: ۹۰/۶/۱۴ تاریخ پذیرش: ۹۰/۹/۲۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۹/۲۰

چکیده

در این تحقیق نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر حاوی سه نوع نانوسیلیس به عنوان پرکننده جهت تهیه به روش مذاب به کار رفت. اثر نوع و مقدار پرکننده‌ها بر خصوصیات مختلف نانوکامپوزیت با روش‌های میکروسکوپ نیروی اتمی، میکروسکوپ الکترونی، میکروسکوپ نوری، گرماسنجی روبشی تفاضلی، مقاومت حرارتی، اسپکتروفوتومتر انعکاسی و ثبات رنگی مورد بررسی قرار گرفت. آزمون میکروسکوپ الکترونی به منظور بررسی وجود سیلیس در سطح کامپوزیت‌ها انجام شد که نشان داد زبری سطح بستگی به درجه آبدوستی سیلیس مورد استفاده دارد. تصاویر میکروسکوپ نوری از نانوکامپوزیت‌های حاوی سیلیس نشان‌دهنده افزایش تعداد گویچه‌ها در بستر پلی‌استر با افزایش درصد سیلیس است. گرماسنجی روبشی تفاضلی از نانوکامپوزیت‌های تهیه شده کمی کاهش در دمای ذوب در مقایسه با پلی‌استر خالص را نشان داد. در نتایج حاصل از رنگرزی این پلیمرها نشان داد که نانوسیلیس‌های آبدوست در دماهای ۱۱۰ و ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد رنگ‌پذیری پلی‌استر با رنگرزی دیسپرس را افزایش می‌دهند. ثبات نوری نمونه‌های رنگرزی شده حاوی نانوسیلیس در مقایسه با نمونه پلی‌استر خالص کمی بهبود یافت که نشان دهنده پیوند بین نانوسیلیس و رنگزا در بستر پلیمر است.
واژه‌های کلیدی: پلی‌استر، نانوسیلیس، رنگرزی، نانو کامپوزیت.

Effect of Nanosilica Type on Dyeability of Polyethylene Terephthalate/Silica Nanocomposite

M. Parvinzadeh^{*1}, S. Moradian^{2,3}, A.S. Rashidi⁴, M. E. Yazdanshenas⁵

¹ Department of Textile, Islamic Azad University, Shahre Rey Branch, P.O.Box: 18155-144, Tehran, Iran

² Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O.Box: 15875-4413, Tehran, Iran

³ Center of Excellence for Color Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

⁴ Department of Textile Engineering, Islamic Azad University, Science and Research Branch, P.O. Box: 14515-775, Tehran, Iran

⁵ Department of Textile Engineering, Islamic Azad University, Yazd Branch, P.O. Box: 115, Yazd, Iran

Received: 05-09-2011

Accepted: 11-12-2011

Available online: 10-12-2012

Abstract

In this research, polyester nanocomposites containing three types of nanosilica particles as filler were prepared by melt compounding. The influence of type of fillers on various properties of nanocomposite were investigated by atomic force microscopy, scanning electron microscopy, polarized optical microscopy, differential scanning calorimetry, thermal gravimetric analysis, reflectance spectroscopy and light fastness. SEM was used to indicate presence of silica on surface of nanocomposites and it showed that surface roughness depends on hydrophilicity of nanosilica used. Optical microscopy images from nanocomposites containing silica illustrated the increment of the number of spherulites in the PET matrix with increase in silica percentage which were dependent on nano-silica type and content. Differential scanning calorimetry results of the nanocomposites showed a slight decrease in the melting temperature compared to pure PET. Results obtained from dyeing of polymers indicated that hydrophilic nanosilica particles improve the dyeability with disperse dyes at 110 and 130°C. Light fastness of dyed samples containing nanosilica was improved a little as compared with pure PET which could be attributed to certain interactions between nanosilica and dye in the polymer matrix. *J. Color Sci. Tech.* 6(2012), 209-222 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Polyester, Nanosilica, Dyeing, Nano composite.

۱- مقدمه

نانوکامپوزیت‌های پلیمری دسته‌ای از مواد هستند که در آنها نانوذرات معدنی با ساختار صفحه‌ای یا کروی در بستر پلیمر پراکنده شده است. در مقایسه با پلیمرهای خالص، نانوکامپوزیت‌های پلیمری دارای خواص فیزیکی و مکانیکی متفاوتی شامل مدول، استحکام، سختی، آتش‌پذیری، ثبات ابعادی، هدایت الکتریکی، مقاومت حرارتی، جذب رطوبت و رنگ‌پذیری با توجه به نوع و مقدار ذرات نانو به کار رفته می‌باشند [۱-۶].

فرآیند تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری در مقایسه با پلیمر خالص متفاوت بوده به این دلیل که ذرات نانو به کار رفته تمایل زیادی به تجمع در بستر پلیمر دارند [۷-۱۰]. جهت رفع این مشکل از روش‌های سل ژل، پلیمریزاسیون در محل و پلیمریزاسیون مذاب استفاده می‌شود [۱۱-۱۵]. روش سوم متداول‌ترین روش جهت تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری بوده زیرا اقتصادی، ساده و بدون مشکل زیست‌محیطی می‌باشد [۱۶-۱۹].

پلی‌اتیلن ترفتالات پلیمری نیمه آرایش یافته بوده و کامپوزیت‌هایش به طور وسیعی در بسته‌بندی، ساخت و ساز، قطعات خودرو، تجهیزات الکتریکی و صنعت نساجی کاربرد دارد [۲۰-۲۴]. تلاش‌های زیادی به منظور بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی پلی‌اتیلن ترفتالات توسط فرآیند مخلوط کردن آن با نانورس به منظور تهیه نانوکامپوزیت پلی‌استر حاوی رس انجام شده است [۲۵-۲۹]. به علاوه سایر تحقیقات در ترکیب پلی‌استرها با نانوذرات سیلیسیس با استفاده از روش‌های مذاب انجام شده است [۳۰-۳۸].

در سیستم‌های قدیمی رنگ‌گری جذب بسیار پایین رنگ در پلی‌استر به دلیل ساختار سخت، آرایش یافته و همچنین عدم وجود گروه‌های فعال جهت رنگ‌پذیری وجود دارد. این موضوع به ویژه برای نوع‌های با آرایش یافتگی، مقاومت و مدول بالا^۱ صحت بیشتری دارد. بنابراین این الیاف معمولاً با مواد رنگ‌زای دیسپرس با روش‌های استفاده از حامل‌های رنگ، دمای بالا و ترموزول رنگ‌گری می‌شوند. روش اول به دلیل استفاده از ترکیبات سمی مناسب نبوده و فرآیندی چند مرحله‌ای داشته و نیاز به شستشوی احیایی دارند. روش‌های دمای بالا و ترموزول گرچه نفوذ رنگ مناسبی را در الیاف باعث می‌شوند ولی نیاز به مصرف میزان زیادی انرژی جهت فرآیند رنگ‌گری دارند. با توجه به اینکه تنها می‌توان از رنگ‌زاهای دیسپرس جهت رنگ‌گری الیاف پلی‌استر استفاده نمود، رنگ‌گری این الیاف با استفاده از مواد رنگ‌زای دیسپرس، مشکلات دیگری از جمله اثر باره، نایکنواختی و بازده پایین و غیره را دارد. تحقیقات زیادی صورت گرفته است تا خواص رنگ‌گری این الیاف با استفاده از مواد رنگ‌زای دیسپرس بهبود یابد یا سایر رنگ‌زاهای مانند مواد رنگ‌زای اسیدی و بازیکی بتوانند بر الیاف جذب شوند. این تحقیقات شامل کوپلیمریزاسیون با پلیمرهای مختلف، استفاده از آنزیم‌ها، فرآیندهای پلاسما، گاما، کرونا، اتصال با

واکنش‌گرهای آبدوست و استفاده از پرکننده‌های نانو در ریسندگی می‌باشد [۳۹-۴۶].

یکی از جدیدترین این رویکردها که تاکنون تحقیقات کمی در مورد آن انجام شده استفاده از پرکننده‌های معدنی در ابعاد نانو در ساختار الیاف جهت اصلاح است. تنها یک پژوهش در استفاده از نانوسیلیس در بهبود رنگ‌پذیری پلی‌استر انجام شده است. یانگ و جو یک نوع نانوسیلیس با اندازه ذرات ۱۰ نانومتر را در پلی‌استر مخلوط کرده و الیاف آنرا جهت بررسی رنگ‌گری با رنگ‌زای دیسپرس تهیه کردند. آنها نشان دادند که با افزایش میزان نانوسیلیس در ساختار الیاف پلی‌استر میزان رنگ‌پذیری با رنگ‌زای دیسپرس افزایش می‌یابد. مطالعه آنها تنها به بررسی تأثیر یک نوع نانوسیلیس در مخلوط پلیمری محدود بوده و آنها تحقیق جامعی در بررسی تأثیر نوع نانوسیلیس و دمای رنگ‌گری بر جذب و ثبات رنگ‌زای دیسپرس انجام نداده‌اند [۴۷].

ذرات سیلیکا بدلیل ابعاد بسیار کوچک و سطح تماس زیاد بسیار شناخته شده است. سطح این ذرات دارای سه گروه شیمیایی هیدروکسی، هیدروژن متصل به گروه‌های هیدروکسی و گروه‌های سیلوکسان می‌باشد. بنابراین سطح آن آبدوست است اگرچه گروه‌های سیلوکسان آبگریز می‌باشند. امکان آبگریز کردن سطح ذرات سیلیکا با استفاده از مواد آبگریز مانند پلی دی متیل سیلوکسان، دی متیل دی کلرو سیلان و هگزامتیل دی سیلان وجود دارد [۴۸، ۴۰، ۳۹]. با توجه به اینکه نانوسیلیس با ابعاد و خواص سطحی گوناگون در دسترس می‌باشد و تاکنون تحقیقی در استفاده از انواع آن در مخلوط با پلیمرهای گوناگون جهت بررسی رنگ‌پذیری انجام نگرفته است لذا مطالعه تأثیر نوع نانوسیلیس در خواص رنگ‌گری پلی‌استر ضروری به نظر می‌رسد.

روش جدیدی که در این تحقیق ارائه می‌شود، متمرکز است بر استفاده از سه نوع پرکننده نانوسیلیس (دو نوع آبدوست و یک نوع آبگریز) در ساختار کامپوزیت پلی‌استر که تأمین کننده مکان‌های فعال مورد نیاز درون لیف پلی‌استر جهت عمل رنگ‌گری خواهد بود. لذا تأثیر نوع ذرات سیلیس آبدوست و آبگریز بر خواص سطحی، حرارتی و رنگ‌گری پلی‌استر مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

گرانول پلی‌اتیلن ترفتالات از نوع مورد استفاده برای الیاف از شرکت پتروشیمی تندگویان تهیه شد. این گرانول دارای گرانروی ذاتی 0.6 dl/g ، مقدار 0.6 dl/g ، مقدار L^* آن بالاتر از ۹۰ و b^* آن کمتر از ۴،۲، تعداد گروه‌های انتهایی کربوکسیل آن ۳۰ میلی‌مول بر کیلوگرم، مقدار آب در آن ۰،۲۵٪ و مقدار دی اکسید تیتانیوم آن ۰،۳۰٪ تا ۰،۴٪ وزنی از گرانول می‌باشند.

1- Highly drawn

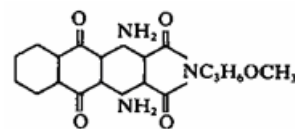
ثبات نوری فیلم‌های‌های رنگرزی شده حاوی نانومواد و فیلم پلی‌استر خام در دستگاه ثبات نوری زنونست مدل ۱۵۰S مطابق با استاندارد Daylight ISO 105-B02 مورد بررسی قرار گرفتند.

۲-۲- روش کار

دستگاه مورد استفاده مخلوط‌کن (داخلی) حرارتی با نام تجاری Brabender PL 2000 Plasticorder از کشور آلمان جهت تهیه مخلوط‌های پلیمری به کار گرفته شد. جهت تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیتی، از دستگاه پرس آزمایشگاهی استفاده شد. رنگرزی نمونه‌ها در دستگاه آزمایشگاهی زیر قرمز با نام تجاری IR Elite IRE ساخت شرکت KSM هنگ کنگ انجام شد. جهت بررسی میزان پستی، بلندی و زبری در سطح نمونه‌ها، از میکروسکوپ اتمی با نام تجاری SPM با روش تماسی ساخت شرکت Park Scientific Instrument از کشور کره جنوبی استفاده شد.

مشاهده سطح نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با نام LEO 440i انجام شد که ۳۰۰۰۰ برابر بزرگنمایی و قابلیت شناسایی ذرات تا ابعاد ۳,۵ نانومتر را داشت. نحوه عبور نور در نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ نوری Projectina 4014 تحت نور پلاریزه انجام شد. میزان بزرگنمایی نمونه‌ها با استفاده از دوربین CCD برابر با ۵۰۰۰ میکرون می‌باشد. بررسی گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) از پلیمر خالص و نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از دستگاه پریکن المر متصل به نرم‌افزار Pyris 6 model انجام شد. جهت بررسی میزان تجزیه حرارتی نمونه‌های نانوکامپوزیتی از دستگاه پریکن المر با استفاده از نرم‌افزار Pyris diamond SII استفاده شد.

سه نوع نانوسیلیس جهت اختلاط با پلی‌استر مورد استفاده قرار گرفت که با نام‌های تجاری Aerosil 200، Aerosil TT600 و Aerosil R972 تولید شده در شرکت دگوسا آلمان می‌باشند. Aerosil 200 و Aerosil TT600 از نوع آبدوست بوده که خصوصیات آبدوستی آنها به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل یا سیلانول در سطح ذرات می‌باشد. Aerosil R972 آبگریز بوده و در اثر عمل کردن ذرات سیلیس آبدوست با دی‌متیل دی‌کلرو سیلان آبگریز شده است. این ذرات به شکل کرولی بوده و بدون تخلخل می‌باشند. خصوصیات مهم پودرهای سیلیس مورد استفاده در جدول ۱ نشان داده شده است. ماده رنگزای دیسپرس با ساختار شیمیایی و فام رنگی آبی جهت رنگرزی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده پلی‌استر به کار رفته است که رنگزای دیسپرس آبی C. I. T/C Brilliant Blue SE-GLT 200% (Disperse Blue 60) ساخت شرکت صنایع T&T از کشور تایوان می‌باشد (شکل ۱). اسید استیک (۰.۸۵ v/v) از شرکت مرک آلمان و دیسپرس کننده Ekalin F ساخت شرکت ساندوز سوئیس برای حمام‌های رنگرزی دیسپرس به کار رفتند. انعکاس نمونه‌های رنگ شده با اسپکتروفوتومتر COLOR EYE Gretagmacbeth 7000A ثبت شده است.



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزای مورد استفاده در این پژوهش.

جدول ۱: خصوصیات نانوسیلیس‌های به کار رفته در این پژوهش.

Aerosil R 972	Aerosil TT 600	Aerosil 200	انواع نانوسیلیس
آبگریز	آبدوست (۲)	آبدوست (۱)	خصوصیات
۱۱±۲۰	۲۰±۵۰	۲۰±۲۵	سطح ویژه (BET) (m ² /g)
۱۶	۴۰	۱۲	اندازه ذرات (nm)
≤۲	≤۲,۵	≤۱	کاهش وزن در احتراق (%)
۳,۶-۵,۵	۳,۶-۴,۵	۳,۷-۴,۷	pH در ۰.۴٪ از محلول
در حدود ۵۰	در حدود ۶۰	در حدود ۵۰	چگالی (g/cm ³)
<۰,۵	≤۲,۵	≤۱,۵	رطوبت (%)
≥۹۹,۸	≥۹۹,۸	≥۹۹,۸	خلوص (درصد نانوسیلیس)
۰,۷-۱,۳	-	-	میزان کربن (%)
<۰,۰۵	<۰,۰۵	<۰,۰۵	میزان Al ₂ O ₃ (%)
<۰,۰۳	<۰,۰۳	<۰,۰۳	میزان Fe ₂ O ₃ (%)
<۰,۰۳	<۰,۰۳	<۰,۰۳	میزان TiO ₂ (%)
<۰,۰۲۵	<۰,۰۲۵	<۰,۰۲۵	میزان HCl (%)
<۰,۰۵	<۰,۰۵	<۰,۰۵	میزان ناخالصی (%)

حرارت دهی ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه از ۳۰ الی ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شدند. به منظور بررسی اثرات نانوسیلیس بر درجه آرایش یافتگی بستر پلی استر (X_c)، مقادیر نرمالایز شده X_c در نمونه‌ها طبق رابطه ۱ محاسبه شد [۲۰-۱۵].

$$X_c = (\Delta H_m / \Delta H_m^0) \times 100 \quad (1)$$

که ΔH_m^0 آنتالپی ذوب نمونه ۱۰۰٪ بلوری پلی‌استر (g/g) $\Delta H_m^0 = 105.97$ و ΔH_m آنتالپی ذوب نمونه‌های مورد آزمایش می‌باشد.

به منظور مطالعه نحوه تجزیه حرارتی نمونه‌های نانوکامپوزیتی، ۵ گرم از نمونه‌ها تحت گاز نیتروژن و با سرعت ۵ درجه بر دقیقه از دمای اطاق تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شدند. برای اندازه‌گیری انعکاس نمونه‌های رنگریز شده، عمق رنگی نمونه‌ها با اندازه‌گیری مقادیر K/S و با استفاده از معادله Kubelka-Munk محاسبه شد. این مقادیر در بیشینه جذب در کل طول موج ناحیه مرئی در نمونه‌ها به دست آمد و از رابطه ۲ بدین منظور استفاده شد [۲،۶].

$$K/S = (1-R)^2 / 2R \quad (2)$$

که K ضریب جذب، S ضریب انتشار و R میزان انعکاس در طول موجی است که بیشترین جذب را داشته است.

میزان زردی و سفیدی نانوکامپوزیت‌های رنگریز نشده قبل و بعد از آزمایش ثبات نوری با استفاده از اسپکتروفوتومتر انعکاسی اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی خواص سطح توسط میکروسکوپ اتمی

شکل ۲ خصوصیات سطحی فیلم‌های پلی‌استر، پلی‌استر-نانوسیلیس در غلظت‌های ۵٪ از نانوسیلیس‌ها توسط میکروسکوپ اتمی را در سه بعد نشان می‌دهد. فیلم پلی‌استر خالص، سطحی نسبتاً صاف را نشان می‌دهد در صورتی که کامپوزیت‌های پلی‌استر-نانوسیلیس افزایش زبری سطح را در مقایسه با پلی‌استر خالص نشان می‌دهد. نتایج بیشتر در مورد مقادیر R_a (میانگین زبری سطح) و RMS (مربع میانگین زبری) در نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر-سیلیس در جدول ۲ نشان داده شده است.

در بسیاری از تحقیقات انجام شده جهت اصلاح خصوصیات سطحی و داخلی کامپوزیت‌های پلیمری از افزودنی‌های معدنی استفاده شده است [۴۴-۳۴].

گرانول پلی‌اتیلن ترفتالات و ذرات نانوسیلیس هریک به طور جداگانه در گرم‌خانه به مدت ۲۴ ساعت و در ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. نانوسیلیس‌ها ۱٪، ۳٪ و ۵٪ نسبت به وزن پلی‌استر خالص جهت تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر-سیلیس به کار رفتند. به منظور ایجاد گرانبوی مناسب در مخلوط‌ها، دمای ذوب در ۲۵۵ درجه سانتی‌گراد، دور ماریچ ۶۰ دور در دقیقه و زمان اختلاط ۲۰ دقیقه تنظیم شد. با توجه به ظرفیت دستگاه، وزن کلی هر مخلوط ۴۰ گرم بوده است. نمونه‌ها در فشار ۴۰۰۰۰ Psi به فیلم تبدیل شدند. دمای صفحات بالا و پایین دستگاه پرس در ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم گردید. ضخامت تمام فیلم‌های تهیه شده در حدود ۱۴ میکرون بود.

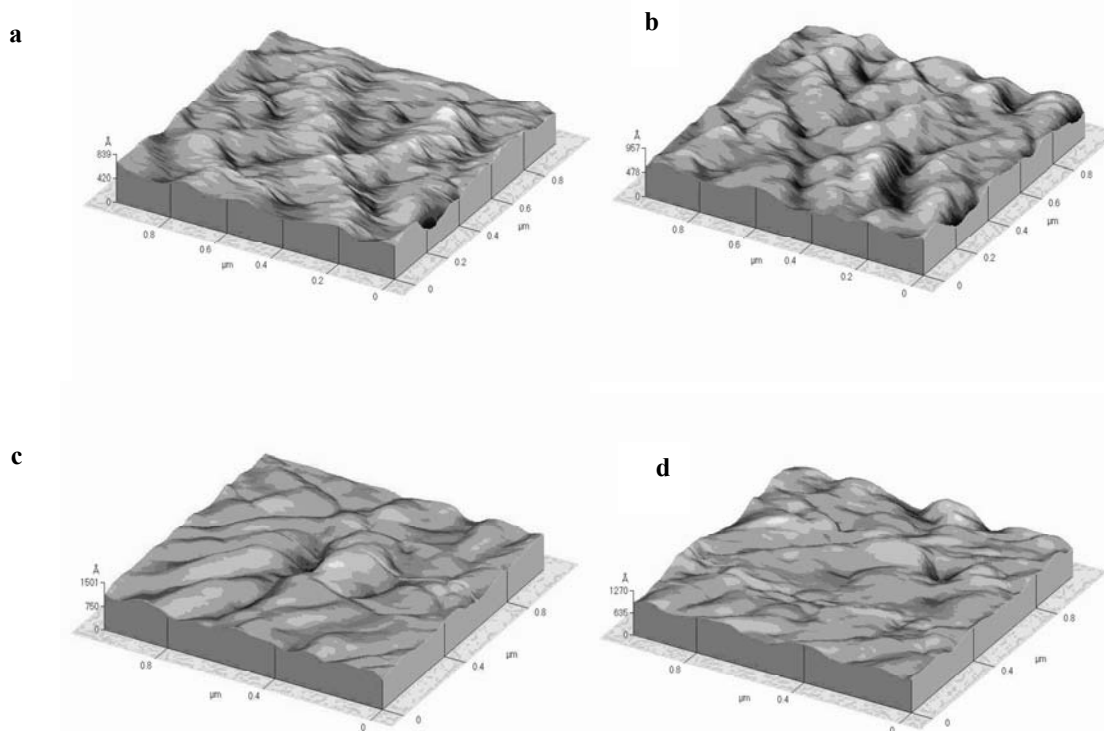
پیش از فرآیند رنگریزی، فیلم‌های نانوکامپوزیت در ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه در حمام حاوی ۵٪ از شوینده غیریونی با نسبت حجم مایع به کالا (۵۰:۱) شستشو شدند. بخشی از نانوکامپوزیت‌های تهیه شده و فیلم پلی‌استر خالص با رنگزای دیسپرس در غلظت‌های ۰.۵٪، ۱٪ و ۳٪ رنگریزی شدند. آماده‌سازی محلول‌های رنگریزی با افزودن ماده رنگزا، اسید استیک (۷/۷٪) و پراکنش‌کننده (۳/۳ o/wf) با نسبت حجم مایع به کالا (۳۰:۱) انجام شد. سه گراف جهت رنگریزی فیلم‌ها به کار رفت. در روش اول رنگریزی در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد آغاز شد و حمام‌ها به مدت ۲۰ دقیقه به دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد رسیدند و در این دما به مدت ۱ ساعت رنگریزی ادامه یافت. در روش دوم رنگریزی در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد آغاز شد و حمام‌ها به مدت ۲۰ دقیقه به دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد رسیدند و در این دما به مدت ۱ ساعت رنگریزی ادامه یافت. در روش سوم نیز رنگریزی در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد آغاز شد و حمام‌ها به مدت ۲۰ دقیقه به دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد رسیدند و در این دما به مدت ۱ ساعت رنگریزی ادامه یافت. جهت مقایسه بازده رنگریزی، رنگزای آبی دیسپرس با این سه روش رنگریزی شدند و نمونه‌های تهیه شده با سه دما مورد مقایسه قرار گرفتند. سپس نمونه‌های رنگریزی شده با آب مقطر به مدت ۵ دقیقه آبکشی شده و عملیات شستشوی احیائی در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ دقیقه در حمام‌های حاوی ۶ ml/lit، سود سوزآور ۳۰٪ و ۴ gr/lit هیدروسولفیت سدیم انجام شد (L:G=۴۰:۱). در نهایت نمونه‌ها آبکشی شده و خنثی‌سازی نمونه‌ها با اسید استیک انجام شد و نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه با آب سرد مجدداً آبکشی شدند.

به منظور مشاهده سطح نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی عمل روکش دادن سطح فیلم‌ها با تبخیر عنصر طلا تحت خلاء انجام گرفت و عکسبرداری از فیلم‌ها در میکروسکوپ تحت خلا انجام شد.

به منظور بررسی خواص حرارتی از پلیمر خالص و نانوکامپوزیت‌های تهیه شده، نمونه‌ها تحت گاز نیتروژن با سرعت

جدول ۲: مقادیر زبری سطح در نانوکامپوزیت‌های پلی استر-سیلیس در این پژوهش.

نمونه	مربع میانگین زبری (Å)	میانگین زبری سطح (R _a) بر حسب (Å)
پلی استر خالص	۷۰,۱	۵۶,۹
پلی استر-۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۱	۹۲,۷	۷۳,۸
پلی استر-۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۲	۱۰,۹	۸۰,۲
پلی استر-۵٪ نانوسیلیس آبگریز	۹۱,۲	۶۷,۴



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی سه بعدی از نانوکامپوزیت‌های پلی استر-سیلیس تهیه شده: (a) پلی استر خالص، (b) نانوکامپوزیت پلی استر-۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۱، (c) نانوکامپوزیت پلی استر-۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۲، (d) نانوکامپوزیت پلی استر-۵٪ نانوسیلیس آبگریز.

آبگریز تجمع کمتری را در سطح پلی استر در مقایسه با انواع آبدوست آن نشان دادند. به این دلیل که میزان زبری کامپوزیت آبگریز کمتر از نوع آبدوست بوده که نشان دهنده عدم مهاجرت آنها به سطح کامپوزیت و قرارگیری بیشتر آنها در بستر در مقایسه با ذرات آبدوست است. در تمام نانوکامپوزیت‌ها ذرات نانو به دلیل تماس زیاد به آسانی قابلیت تجمع در سطح را دارند. این نتیجه در نانوکامپوزیت‌های آبدوست پلی استر-سیلیس مشاهده شده است. سایر محققین این پدیده را در پوشش‌های آلی چند لایه با ذرات نانوسیلیس مشاهده نموده‌اند [۴۲].

عموماً قابلیت مهاجرت مواد افزودنی به سطح پلیمرها به عوامل مختلفی شامل اندازه ذرات، قابلیت جابجایی ماده، نوع گروه‌های فعال انتهایی، ساختار و نحوه آرایش یافتگی مولکولی آنها بستگی دارد. به علاوه انتخاب صحیح مواد افزودنی با خصوصیت‌های مناسب سبب ایجاد خواص آبدوستی و آبگریزی در سطح پلیمرها شده است. در صورتی که خصوصیات داخلی کامپوزیت تغییری نکرده است. ذرات نانوسیلیس برهم‌کنش با زنجیرهای پلیمری در بستر کامپوزیت دارند. لیکن به نظر می‌رسد که این برهم‌کنش‌ها انرژی لازم برای توزیع یکنواخت ذرات نانوسیلیس در بستر پلیمر را ندارند. ذرات نانوسیلیس

داشته باشند و اندازه بلورها کوچکتر باشد. این نتیجه توسط سایر محققان نیز در نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر-سیلیس حاصل شده است [۳۸-۳۱]. با توجه به تصاویر میکروسکوپ نوری مشاهده می‌شود که شکل بلورها در نانوکامپوزیت‌های حاوی نانوذرات آبدوست و آبریز متفاوت است. همچنین تصاویر نانوکامپوزیت سیلیس آبریز نشان می‌دهد که اصلاح سطحی نانوسیلیس سبب تشکیل بلورهایی با چگالی‌های متفاوت در مقایسه با نانوسیلیس‌های آبدوست شده است. با افزایش درصد نانوذرات سیلیس به ۳٪ و ۵٪، تمایل به تشکیل توده‌های ذرات و خوشه‌های بزرگ در بستر پلیمر وجود دارد که دلیل برهم‌کنش متقابل و نیروی جاذبه بین خود ذرات نانوسیلیس می‌باشد. ایجاد این توده‌ها در پلیمر حاوی ذرات آبدوست می‌تواند در نتیجه تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل در سطح ذرات نانوسیلیس باشد. در صورتی که در پلی‌استر حاوی ذرات آبریز، برهم‌کنش ذرات سیلیس با یکدیگر تنها می‌تواند از نوع وانداولسی باشد (به دلیل وجود گروه‌های متیل در سطح آنها) که ضعیف‌تر از پیوندهای هیدروژنی در ذرات آبدوست است و لذا در نهایت سبب ایجاد تجمعات کمتر شده است. این روند توسط محققان دیگر نیز در تصاویر میکروسکوپ نوری از پلی‌بوتیلن ترفتالات و پلی‌تری متیلن ترفتالات حاوی ذرات سیلیس مشاهده شده است [۳۹، ۴۰].

۳-۴- بررسی خواص حرارتی با استفاده از DSC

نتایج DSC از فیلم پلی‌استر خالص و نانوکامپوزیت‌های تهیه شده پلی‌استر حاوی غلظت‌های ۵٪ از نانوذرات سیلیس در جدول ۳ نشان داده شده است. در درجه حرارت انتقال شیشه‌ای زنجیرهای مولکولی در پلی‌استر آزادی حرکت دارند. کاهش دمای T_g در تمام نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر-سیلیس مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد زنجیرهای پلی‌استر متصل به ذرات سیلیس در درجه حرارت کمتری شروع به حرکت می‌کنند. دلیل دیگر در کاهش درجه حرارت انتقال شیشه‌ای نانوکامپوزیت‌ها می‌تواند در اثر اتصال زنجیرهایی از پلی‌استر با وزن مولکولی کم در نواحی بی‌شکل به ذرات سیلیس باشد که در دمای کمتری آزادی حرکت دارند [۳۶-۳۲].

نتایج DSC نشان داد که درجه حرارت ذوب نانوکامپوزیت‌ها از ۲۳۸ الی ۲۴۱ درجه سانتی‌گراد متغیر بوده و کمتر از پلی‌استر خالص می‌باشد که نقطه ذوب ۲۴۲ درجه سانتی‌گراد دارد. به علاوه کاهش در مقدار آنتالپی و درصد آرایش یافتگی در تمام نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر-سیلیس مشاهده می‌شود. این نتایج نشان می‌دهد که ذرات نانوسیلیس به عنوان هسته‌گذار در بستر پلی‌استر عمل می‌کنند و سبب هسته‌گذاری نایک‌نواخت و تشکیل گویچه‌هایی ناقص و کوچک می‌شوند که این نتیجه در ساختار نانوکامپوزیت‌های سیلیس آبدوست مشاهده می‌شود. همچنین ابعاد بلورهای تشکیل شده در نانوکامپوزیت‌های سیلیس کوچک‌تر از فیلم پلی‌استر خالص است. این

۳-۲- بررسی سطح نانوکامپوزیت‌ها با میکروسکوپ الکترونی

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح فیلم پلی‌استر خالص، نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر-سیلیس را نشان می‌دهد. برخلاف فیلم‌های پلی‌استر خالص و پلی‌استر-سیلیس آبریز با سطحی نسبتاً یکنواخت، در سطح نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر-سیلیس آبدوست تمایل ذرات سیلیس به تجمع وجود دارد در نتیجه میزان زبری سطح نانوکامپوزیت افزایش یافته است. این نتیجه نشان می‌دهد که نانوسیلیس آبریز تجمع کمتری در سطح داشته و عمدتاً در بستر پلی‌استر قرار گرفته‌اند. در صورتی که ذرات سیلیس آبدوست به علت انرژی سطحی بالا به سطح آن مهاجرت کرده و تمایل به تجمع و جذب یکدیگر به علت وجود گروه‌های آبدوست هیدروکسید را دارند. این گروه‌ها می‌توانند با ایجاد پیوندهای هیدروژنی سبب ایجاد تجمعات در سطح پلیمر شده که با نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی مطابقت دارد [۴۹، ۴۶].

۳-۳- بررسی نانوکامپوزیت‌ها توسط میکروسکوپ نوری

شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ نوری از پلی‌استر خالص و نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر-سیلیس را نشان می‌دهد.

همان‌طور که از تصاویر مشاهده می‌شود بلورهای تشکیل شده در پلی‌استر خالص ابعادی بزرگ تا ۱۰۰۰ میکرون را دارند در صورتی که بلورهای تشکیل شده در نانوکامپوزیت‌های حاوی ۱٪ از نانوسیلیس توزیعی نسبتاً یکنواخت با اندازه بلورهای کوچک‌تر از پلی‌استر خالص را نشان می‌دهد. با توجه به این تصاویر، در غلظت ۱٪ از ذرات امکان پراکندگی یکنواخت آنها در پلیمر وجود دارد در صورتی که با افزایش غلظت نانوسیلیس این امکان کاهش یافته و ذرات فضای کمتری جهت توزیع یکنواخت در بستر پلیمر دارند لذا امکان افزایش تجمع در غلظت ۵٪ از نانوسیلیس در پلی‌استر وجود دارد. به علاوه با نزدیک شدن ذرات به یکدیگر امکان ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین ذرات سیلیس در بستر پلی‌استر افزایش می‌یابد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از پلیمرهای حاوی ۵٪ از ذرات به دست آمده بودند که این نتیجه را تأیید می‌کنند. با توجه به تصاویر میکروسکوپ نوری، در غلظت ۵٪ از هر دو نوع ذرات نانوسیلیس آبدوست، تجمعات گسترده آنها در پلیمر وجود دارد. این رفتار در پلیمر حاوی ۵٪ از نانوسیلیس آبریز با شدت کمتری مشاهده می‌شود و توزیع ذرات آن در مقایسه با ذرات آبدوست یکنواخت‌تر است که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی و اتمی نیز این روند تأیید شده است (تجمعات ذرات آبریز نیز در برخی نقاط فیلم مشاهده می‌شود). اندازه کوچک بلورها در نانوکامپوزیت‌های سیلیس می‌تواند در نتیجه وجود ذرات نانوسیلیس در بستر پلی‌استر باشد که می‌تواند به عنوان هسته در تشکیل بلورها عمل کنند. به عبارت دیگر برهم‌کنش‌های بین ذرات نانوسیلیس و پلی‌استر سبب شده است که زنجیرهای پلی‌استر محدودیت بیشتری در تشکیل بلورها

آمده در ۵٪ (T_D^5) از کاهش وزن پلی استر بترتیب بین ۳۲۸-۳۴۲ و ۳۹۳-۴۰۰ درجه سانتی گراد می باشند که بستگی به آبدوستی یا آبریزی نانوذرات سیلیس دارد. نانوکامپوزیت های پلی استر-سیلیس آبدوست کاهش وزن در دماهای نزدیکی را نشان دادند. وزن باقی مانده نانوکامپوزیت در ۶۰۰ درجه سانتی گراد ($Wt^{600}_R(\%)$) در تمام نانوکامپوزیت های پلی استر-سیلیس نسبت به پلی استر خالص افزایش یافت که از ۱۸ الی ۲۲٪ متغیر است. افزایش میزان خاکستر در نانوکامپوزیت ها در نتیجه وجود ذرات نانوسیلیس در آنها است. نانوسیلیس آبدوست ۲ در مقایسه با نانوسیلیس آبدوست ۱ جذب رطوبت بالاتری داشته و در نتیجه در اثر حرارت دهی، نمونه حاوی این نوع سیلیس درصد رطوبت بیشتری را از دست داده و کاهش وزن بیشتری در مقایسه با نمونه حاوی نانوسیلیس آبدوست ۱ خواهد داشت.

به علاوه نمونه های حاوی سیلیس آبدوست دارای درصد جذب رطوبت بالاتری نسبت به نمونه حاوی سیلیس آبریز هستند و در نتیجه در اثر حرارت دهی کاهش وزن بیشتری در مقایسه با نمونه حاوی سیلیس آبریز خواهند داشت و درصد خاکستر باقی مانده در آنها کاهش می یابد. میزان بهبود در مقاومت حرارتی پلی استر بستگی به نوع سیلیس به کار رفته و میزان توزیع ذرات در بستر پلی استر دارد. به علاوه میزان برهم کنش بین ذرات نانوسیلیس و زنجیرهای پلی استر در افزایش مقاومت کامپوزیت در برابر حرارت مؤثر است [۳۷، ۳۸].

نتیجه در تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ نوری نیز مشاهده شده است. به علاوه محققان دیگر نیز ثابت کرده اند که ذرات سیلیس آبدوست می توانند درصد بلورها را در پلی استر کمی کاهش داده یا تغییر ندهند ولی می توانند سرعت بلوری شدن پلی استر را افزایش دهند [۳۳، ۳۴]. پژوهش قبل ما نشان داد که برهم کنش های بین نانوسیلیس آبریز و پلی استر در گروه های انتهایی هیدروکسیل و کربوکسیل پلی استر اتفاق می افتد. این پژوهش ثابت کرد که پیوندهای جدیدی (Si-O-C) در ساختار نانوکامپوزیت پلی استر/سیلیس ایجاد می شود. بررسی انرژی سطحی نیز نشان دهنده تجمع کمتر ذرات سیلیس آبریز در سطح پلی استر در مقایسه با ذرات سیلیس آبدوست بوده است [۴۶]. این رفتار به شکل مشابه در پلی استر حاوی پلیمرهای شاخه ای نیز مشاهده شده است [۵۰].

۳-۵- بررسی مقاومت حرارتی

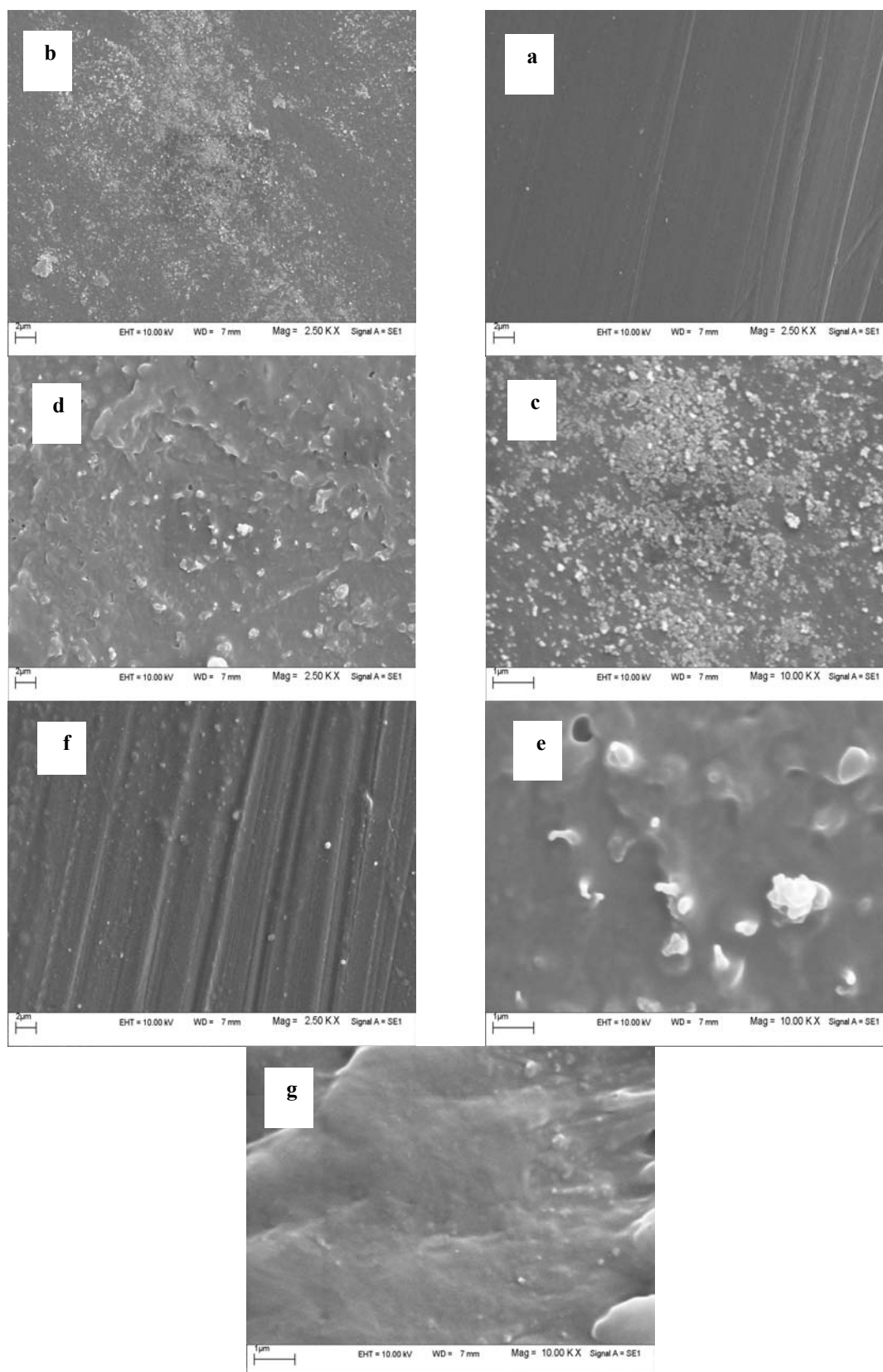
جدول ۴ و شکل ۵ نشان دهنده تجزیه حرارتی نانوکامپوزیت های پلی استر-سیلیس در غلظت ۵٪ از نانوذرات در دماهای مختلف می باشد. کاهش وزن در نانوکامپوزیت های پلی استر تا دمای ۳۱۵ درجه سانتی گراد مشابه پلی استر خالص بوده و تغییر چندانی در منحنی ها تا این دما مشاهده نمی شود. پس از این دما، دمای تجزیه اولیه پلی استر (T_D^1) در اثر افزودن نانوسیلیس افزایش یافته است و نوع نانوسیلیس به کار رفته نقش مهمی در چگونگی تجزیه حرارتی پلی استر دارد. درجه حرارت اولیه تجزیه پلی استر و دمای به دست

جدول ۳: خصوصیات حرارتی نانوکامپوزیت های تهیه شده پلی استر با استفاده از دستگاه DSC.

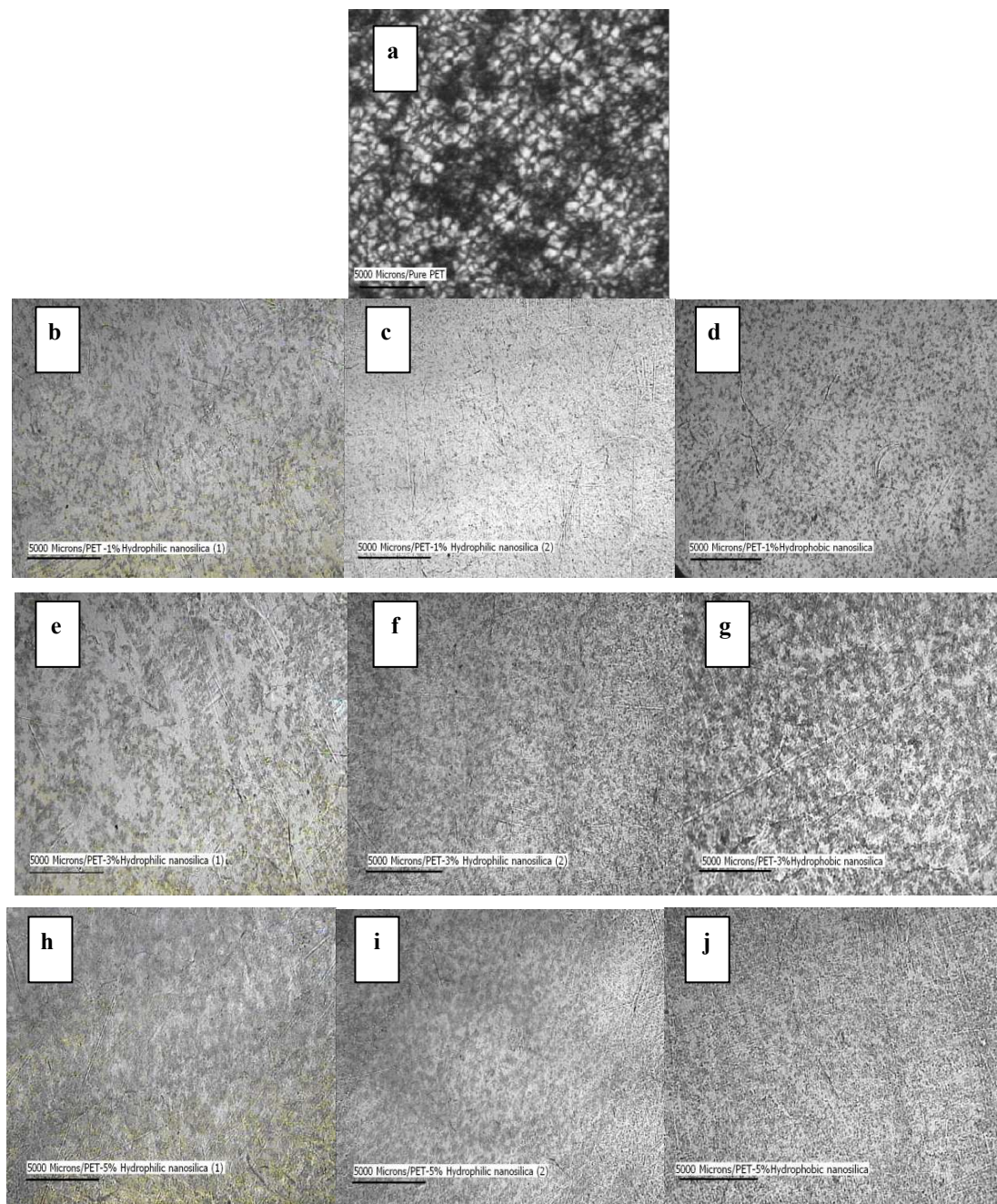
نمونه	X_c (%)	T_m (°C)	T_g (°C)
پلی استر خالص	۳۹	۲۴۲	۹۳٫۸
پلی استر-۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۱	۳۱	۲۴۱	۹۱٫۲
پلی استر-۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۲	۳۵	۲۴۰	۸۵٫۶
پلی استر-۵٪ نانوسیلیس آبریز	۳۷	۲۳۸	۸۸

جدول ۴: خصوصیات حرارتی نانوکامپوزیت های تهیه شده پلی استر با استفاده از دستگاه TGA.

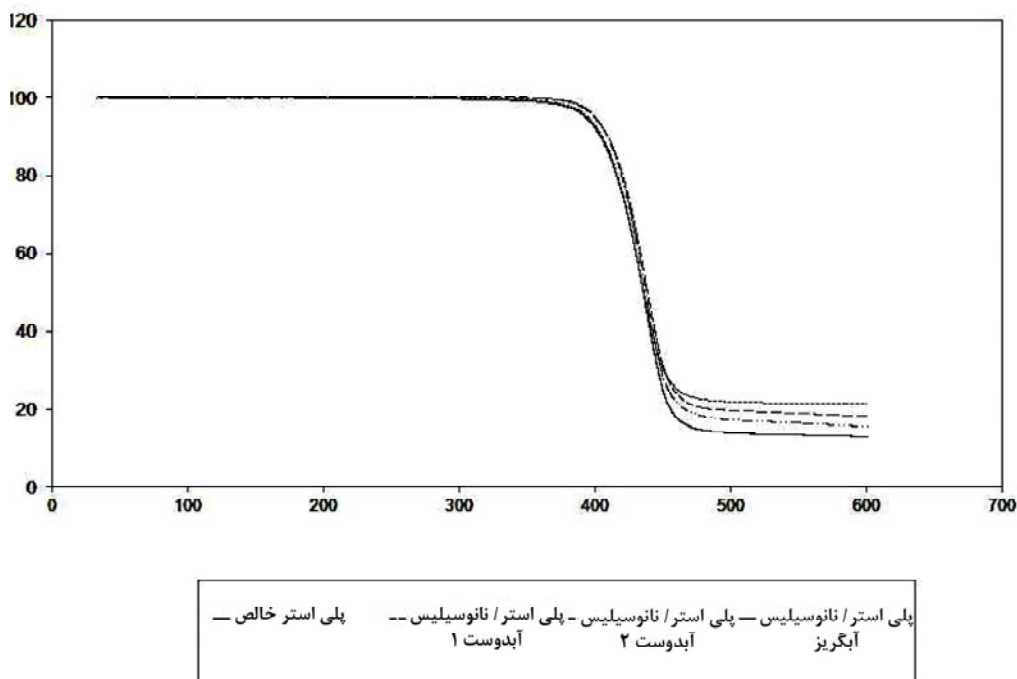
نمونه	$Wt^{600}_R(\%)$	T_D^5 (°C)	T_D^1 (°C)
پلی استر خالص	۱۳	۳۹۳٫۲	۳۱۵٫۴
پلی استر-۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۱	۱۸	۳۹۹٫۷	۳۴۲٫۷
پلی استر-۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۲	۱۶	۴۰۰٫۴	۳۳۸٫۱
پلی استر-۵٪ نانوسیلیس آبریز	۲۲	۳۹۴٫۸	۳۲۸٫۴



شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر-سیلیس تهیه شده: (a) پلی‌استر خالص، (b, c) نانوکامپوزیت پلی‌استر-۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۱ با بزرگنمایی ۲,۵ KX و ۱۰ KX، (d, e) نانوکامپوزیت پلی‌استر-۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۲ با بزرگنمایی ۲,۵ KX و ۱۰ KX، (f, g) نانوکامپوزیت پلی‌استر-۵٪ نانوسیلیس آگریز با بزرگنمایی ۲,۵ KX و ۱۰ KX (K=۱۰۰۰).

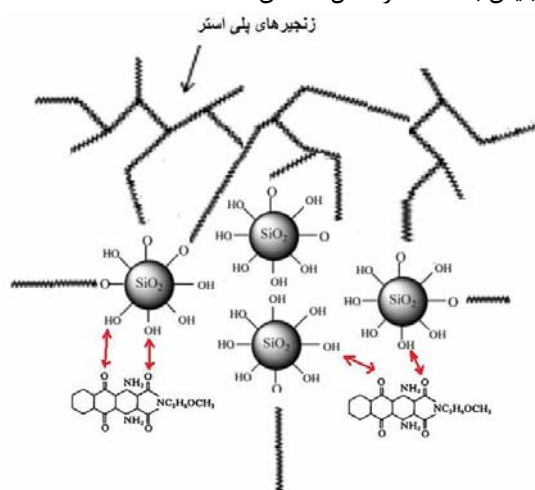


شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ نوری از نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با بزرگنمایی ۵۰۰۰ میکرون: a- پلی استر خالص، b- پلی استر-۱٪ نانوسیلیس آبدوست ۱، c- پلی استر-۱٪ نانوسیلیس آبدوست ۲، d- پلی استر-۱٪ نانوسیلیس آبگریز، e- پلی استر-۳٪ نانوسیلیس آبدوست ۱، f- پلی استر-۳٪ نانوسیلیس آبدوست ۲، g- پلی استر-۳٪ نانوسیلیس آبگریز، h- پلی استر-۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۱، i- پلی استر-۵٪ نانوسیلیس آبدوست ۲، j- پلی استر-۵٪ نانوسیلیس آبگریز.



شکل ۵: تجزیه حرارتی نانوکامپوزیت‌های پلی استر- سیلیس در غلظت ۵٪ از نانوذرات.

۳۵ درصد بوده که این مقادیر در مقایسه با پلی‌استر خالص تهیه شده در این پژوهش کمتر است. از طرف دیگر میزان K/S در نانوکامپوزیت‌های حاوی سیلیس آبدوست با افزایش دمای رنگریزی از ۱۱۰ به ۱۳۰ °C افزایش یافته است. با افزایش دما در رنگریزی و فشار رنگریزی فضای فیلم‌های تهیه شده جهت نفوذ رنگزا باز شده و رنگزای بیشتری به بستر پلی‌استر وارد شده است. سازوکار امکان‌پذیر دیگر در افزایش جذب رنگزای دیسپرس در نانوکامپوزیت‌های آبدوست می‌تواند برهم‌کنش‌های هیدروژنی بین رنگزا و گروه‌های هیدروکسیل نانوسیلیس باشد که در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۶: نحوه تجمع ذرات آبدوست سیلیس در زنجیرهای انتهای پلی‌استر و برهم‌کنش آنها با رنگزای دیسپرس.

۳-۶- بررسی رنگریزی نانوکامپوزیت‌ها

جدول ۵ نشان‌دهنده تغییرات مقادیر K/S فیلم‌های نانوکامپوزیت پلی‌استر رنگریزی شده با رنگزای آبی دیسپرس در سه دمای رنگریزی ۱۱۰، ۱۳۰ و ۱۵۰ °C می‌باشد. همانگونه که در جدول مشاهده می‌شود مقدار K/S نانوکامپوزیت حاوی ۱٪ از سیلیس آبدوست ۱ و ۲ پس از رنگریزی با رنگزای آبی در دو دمای ۱۱۰ و ۱۳۰ °C کمی افزایش یافت و روند افزایش K/S در نمونه‌های حاوی ۳٪ و ۵٪ از نانوسیلیس آبدوست ۱ مشاهده شد. به علاوه نانوسیلیس آبدوست تأثیر چندانی در جذب رنگزا در نانوکامپوزیت در مقایسه با پلی‌استر خالص ندارد و حتی در برخی موارد کاهش ناچیزی نشان می‌دهد. با توجه به آزمون گرماسنجی رویشی تفاضلی و جدول ۳، درصد بلوری شدن در پلی‌استر پس از ورود نانوسیلیس‌های آبدوست و آبدوست و آبدوست بیشتر کاهش در هر دو نانوکامپوزیت آبدوست در مقایسه با نوع آبدوست بیشتر بود. در مقدمه مقاله اشاره شد که تنها یانگ و جو تأثیر نانوسیلیس در رنگ‌پذیری پلی‌استر را بررسی کرده‌اند. آنها ادعا کرده‌اند که ورود ذرات نانوسیلیس اصلاح نشده (آبدوست) به بستر پلی‌استر سبب افزایش میزان خلل و فرج و فضاهای قابل نفوذ رنگزای دیسپرس در ساختار پلی‌استر می‌شود و در نتیجه جذب رنگزا در نانوکامپوزیت پلی‌استر/سیلیس افزایش می‌یابد [۴۵]. با توجه به نتیجه آزمون حرارتی در جدول ۳، بخشی از افزایش جذب رنگزای دیسپرس در نانوکامپوزیت‌های آبدوست می‌تواند به تغییرات در ساختار فیزیکی پلی‌استر پس از ورود سیلیس‌های آبدوست نسبت داده شود. پلی‌استر حاوی ذرات نانوسیلیس آبدوست ۱ و ۲ دارای درصد بلوری شدن ۳۱ و

جدول ۵: مقادیر K/S در فیلم‌های رنگرزی شده با رنگزای دیسپرس C.I. Disperse Blue 60 در سه دمای ۱۰۰، ۱۱۰ و ۱۳۰°C (داده‌ها میانگین مقادیر K/S از ۳ نمونه رنگرزی شده بوده و انحراف معیار تمام نمونه‌ها کمتر از ۵٪ می‌باشد).

نوع نانوکامپوزیت	سیلیس (%)	دمای رنگرزی								
		۱۰۰ °C			۱۱۰ °C			۱۳۰ °C		
		۰.۵٪	۱٪	۳٪	۰.۵٪	۱٪	۳٪	۰.۵٪	۱٪	۳٪
پلی استر خالص	۰	۱۹,۸۰	۱۹,۵۵	۲۱,۴۸	۱۹,۸۲	۱۹,۰۴	۱۹,۹۶	۱۸,۷۴	۱۷,۴۲	۱۸,۹۰
پلی استر - نانوسیلیس	۱	۱۹,۹۴	۲۰,۳۲	۲۱,۵۷	۲۱,۳۲	۱۹,۷۵	۲۱,۶۴	۱۹,۰۰	۱۸,۳۸	۱۸,۹۵
آبدوست ۱	۳	۱۹,۸۷	۲۳,۵۰	۲۱,۹۹	۲۱,۳۷	۲۲,۹۵	۲۲,۴۰	۱۹,۳۸	۱۹,۰۳	۱۹,۹۴
	۵	۲۲,۰۶	۲۴,۸۵	۲۴,۹۱	۲۱,۲۹	۲۲,۰۷	۲۲,۹۵	۲۰,۷۱	۱۹,۹۴	۲۱,۳۷
پلی استر - نانوسیلیس	۱	۲۰,۶۳	۲۳,۴۳	۲۴,۲۷	۲۱,۳۰	۲۱,۷۴	۲۱,۴۴	۱۹,۳۴	۱۸,۸۷	۲۰,۶۵
آبدوست ۲	۳	۲۲,۲۳	۲۳,۹۱	۲۴,۳۵	۲۱,۲۵	۲۱,۴۷	۲۲,۱۵	۲۰,۷۶	۲۰,۵۶	۲۲,۱۲
	۵	۲۳,۶۷	۲۴,۴۱	۲۶,۸۶	۲۱,۷۵	۲۲,۸۲	۲۲,۶۲	۲۰,۲۰	۲۱,۴۳	۲۲,۹۷
پلی استر - نانوسیلیس	۱	۱۸,۹۰	۱۸,۶۴	۲۰,۷۸	۱۸,۲۳	۱۸,۳۲	۱۹,۵۳	۱۸,۲۸	۱۸,۱۲	۱۸,۲۱
آبگریز	۳	۱۹,۷۹	۱۸,۸۵	۲۱,۶۰	۱۹,۲۷	۱۹,۹۸	۱۹,۴۱	۱۸,۳۲	۱۸,۲۱	۱۸,۶۳
	۵	۱۸,۴۰	۱۹,۱۰	۲۰,۵۶	۱۹,۷۳	۱۹,۱۰	۱۸,۹۵	۱۸,۱۲	۱۸,۰۰	۱۸,۵۷

دیسپرس نیز مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در جدول ۶ آمده است. همانگونه که در جدول مشاهده می‌شود با افزایش غلظت رنگزا از ۰.۵٪ به ۱٪ و ۳٪ در دو دمای رنگرزی ۱۱۰ و ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد ثبات نوری تغییری نداشته است و این رفتار در فیلم پلی‌استر خالص، کامپوزیت حاوی ۱٪ از سیلیس آبدوست ۱ و کامپوزیت‌های حاوی ۱٪، ۳٪ و ۵٪ از سیلیس آبدوست ۲ و سیلیس آبگریز مشاهده شده است. با افزایش میزان نانوسیلیس در بستر پلی‌استر نیز تغییری در میزان ثبات نوری مشاهده نشد. پس از آزمون ثبات نوری میزان زردی نمونه‌های نور دیده کاهش یافت لذا جهت بررسی علت کاهش زردی در تمام نمونه‌های رنگرزی شده، نمونه‌های بی‌رنگ نیز هم‌زمان در برابر نور قرار گرفتند و مقادیر زردی و سفیدی فیلم‌های تهیه شده نورخورده و نخورده پیش از رنگرزی مطابق با استانداردهای ASTM D1925 و CIE GANZ 82 در جدول ۷ آمده است.

همان‌گونه که در جدول ۷ مشاهده می‌شود در اثر نوردی تمام نمونه‌های رنگرزی نشده (نمونه‌های خام و نانوکامپوزیت‌های سیلیس) عامل زردی کاهش و عامل سفیدی افزایش یافته است. این پدیده در بررسی ثبات نوری نمونه‌های رنگرزی شده نیز اتفاق افتاد. محققان ثابت کرده‌اند که در سطح پلیمرها در حضور اکسیژن و ازن، انرژی پرتو فرابنفش یا نور مرئی سبب پدیده اکسیداسیون نوری می‌شود. این پدیده به عنوان یکی از عوامل اصلی پلیمرها در محیط می‌باشد که سبب تغییرات شیمیایی و کاهش وزن مولکولی پلیمر می‌شود. به علاوه شکنندگی پلیمر افزایش یافته و استحکام آن کاهش می‌یابد. در پلی‌استر این پدیده با افزایش رادیکال‌های آزاد استری و کربونیل و در نتیجه افزایش سفیدی همراه است [۵۳].

نانوسیلیس آبدوست ۲ دارای درجه آبدوستی بیشتری در مقایسه با سایر سیلیس‌های به کار رفته در این پژوهش می‌باشد. لذا امکان برهم‌کنش‌های هیدروژنی بین آن و رنگزا افزایش می‌یابد که سازوکار اشاره شده، نتایج بدست آمده در این پژوهش را تأیید می‌کند. به نظر می‌رسد که خاصیت آبدوستی رنگزا و برهم‌کنش‌های آن با نانوسیلیس نقش بیشتری در افزایش رنگ‌پذیری پلی‌استر در مقایسه به تغییرات درصد بلوری شدن پلیمر دارد زیرا در پلی‌استر حاوی نانوسیلیس آبگریز نیز درصد بلوری شدن پلی‌استر کاهش یافت ولی جذب رنگزا در آن افزایش نشان نداد. محققین نشان داده‌اند که با توجه به خاصیت جذب رنگ بالای سیلیس این ذرات می‌توانند با جذب رنگزا به رنگدانه تبدیل شوند و جهت دفع پساب استفاده شوند [۵۲، ۵۱]. این فرآیند نشان می‌دهد که نانوسیلیس‌های آبدوست می‌توانند در پلی‌استر جهت حصول رنگ‌پذیری بیشتر استفاده شوند ولی جهت حصول خواص فیزیکی و سازگاری بیشتر ذرات استفاده از ذرات آبگریز سیلیس پیشنهاد می‌گردد.

۳-۷- ثبات نوری نانوکامپوزیت‌ها

جدول ۶ ثبات نوری نانوکامپوزیت‌های رنگرزی شده با رنگزاهای دیسپرس در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. با توجه به جدول مشاهده می‌شود که رنگزای آبی رنگرزی شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بر روی فیلم خام پلی‌استر ثبات نوری بین ۶-۵ را نشان می‌دهند ولی ثبات نوری نانوکامپوزیت‌های تهیه شده پس از ورود نانوسیلیس به بستر پلیمر کمی بهبود یافته است و عدد ۶ را نشان می‌دهد. بهبود ثبات‌های نوری نانوکامپوزیت‌ها نشان دهنده پیوند مناسب بین رنگزا یا نانوسیلیس و رنگزا در بستر پلیمر است. تاثیر دمای رنگرزی بر ثبات نوری فیلم‌های رنگرزی شده با رنگزای

جدول ۶: ثابت نوری نانوکامپوزیت‌های رنگرزی شده با رنگرای دیسپرس آبی در سه دمای مختلف رنگرزی (۱۰۰، ۱۱۰ و ۱۳۰°C).

دمای رنگرزی (C.I. Disperse Blue 60)									سیلیس (%)	نوع نانوکامپوزیت
۱۰۰ °C			۱۱۰ °C			۱۳۰ °C				
%۳	%۱	%۰.۵	%۳	%۱	%۰.۵	%۳	%۱	%۰.۵		
۵	۵	۵	۶	۵	۵	۶	۵	۵	۰	پلی استر خالص
۵-۶	۵-۶	۵-۶	۶	۵	۵	۶	۵	۵	۱	پلی استر-نانوسیلیس آبدوست ۱
۵-۶	۵-۶	۵-۶	۶	۵	۵	۶	۵	۵	۳	
۵-۶	۵-۶	۵-۶	۶	۵	۵	۶	۵	۵	۵	پلی استر-نانوسیلیس آبدوست ۲
۵	۵	۵	۶	۵	۵	۶	۵	۵	۱	
۵	۵	۵	۶	۵	۵	۶	۵	۵	۳	پلی استر-نانوسیلیس آبدوست ۲
۵	۵	۵	۶	۵	۵	۶	۵	۵	۵	
۵-۶	۵-۶	۵-۶	۶	۵	۵	۶	۵	۵	۱	پلی استر-نانوسیلیس آبدوست ۱
۵-۶	۵-۶	۵-۶	۶	۵	۵	۶	۵	۵	۳	
۵-۶	۵-۶	۵-۶	۶	۵	۵	۶	۵	۵	۳	پلی استر-نانوسیلیس آبگریز
۵-۶	۵-۶	۵-۶	۶	۵	۵	۶	۵	۵	۵	

جدول ۷: مقادیر زردی و سفیدی فیلم‌های تهیه شده نورخورده و نخورده پیش از رنگرزی.

پارامتر سفیدی پس از نوردهی	پارامتر سفیدی پیش از نوردهی	پارامتر زردی پس از نوردهی	پارامتر زردی پیش از نوردهی	سیلیس (%)	نوع نانوکامپوزیت
۱۱,۱۷	-۵۸,۵۸	۲۲,۳۹	۴۳,۵۲	۰	پلی استر خالص
۵,۴۶	-۲,۹۳	۲۲,۹۵	۲۵,۴۷	۱	پلی استر-نانوسیلیس آبدوست ۱
۵۱,۱۵	۳۳,۱۱	۸,۲۶	۱۳,۱۹	۳	
۶,۳۹	۲,۸۴	۲۲,۳۷	۲۴,۶۳	۵	پلی استر-نانوسیلیس آبدوست ۲
۴۹,۱۲	۲۱,۳۸	۷,۶۴	۱۶,۹۷	۱	
۴۱,۹۱	۳۰,۰۲	۱۱,۵۲	۱۴,۵۴	۳	پلی استر-نانوسیلیس آبدوست ۱
۵۶,۰۳	۳۸,۲۰	۴,۹۲	۱۰,۵۴	۵	
۴۲,۲۰	۲۸,۷۴	۹,۳۸	۱۳,۶۷	۱	پلی استر-نانوسیلیس آبدوست ۱
۴۲,۲۰	-۱,۷۶	۱۴,۹۵	۲۳,۵۱	۳	
۶۲,۳۴	۵۸,۶۰	۳,۱۱	۴,۸۷	۵	پلی استر-نانوسیلیس آبگریز

می‌یابد. شکل و اندازه این گویچه‌ها به نوع نانوسیلیس به کار رفته بستگی دارد. برهم‌کنش‌های بین ذرات نانوسیلیس و پلی استر سبب شده است که زنجیرهای پلی استر محدودیت بیشتری در تشکیل گویچه‌ها داشته باشند و اندازه گویچه‌ها کوچک‌تر باشد. به علاوه در غلظت ۵٪ از هر دو نوع ذرات نانوسیلیس آبدوست، تجمعات گسترده آنها در پلیمر وجود دارد که این رفتار در پلیمر حاوی ۵ نانوسیلیس آبگریز به میزان کمتری دیده می‌شود. نتایج حاصل از رنگرزی این پلیمرها نشان داد که افزایش میزان جذب رنگزا در نانوکامپوزیت حاوی نانوسیلیس‌های آبدوست در هر سه دما می‌تواند در نتیجه کاهش

۴- نتیجه‌گیری

این تحقیق به منظور اصلاح خواص مختلف پلی استر و مخلوط آن با نانوسیلیس‌ها انجام گرفت. بررسی رفتار رنگرزی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده بخشی از این تحقیق بود. با توجه به نتایج میکروسکوپ اتمی و الکترونی، خواص سطحی پلیمر پس از ترکیب با نانومواد تغییر یافت که نشان‌دهنده تجمع کمتر ذرات آبگریز در سطح در مقایسه با نوع آبدوست می‌باشد. همچنین تصاویر میکروسکوپ نوری از نانوکامپوزیت‌های حاوی سیلیس نشان داد که با ورود نانوسیلیس به بستر پلی استر تعداد گویچه‌های افزایش یافته و اندازه آنها کاهش

شامل آزمون‌های حرارتی و میکروسکوپی، نانوسیلیس می‌تواند به عنوان پرکننده مناسب و سازگار جهت بهبود خواص رنگ‌پذیری پیشنهاد می‌گردد. بعلاوه جهت حصول خواص رنگرزی مطلوب در پلی‌استر اصلاح شده، نوع رنگزای دیسپرس مورد استفاده نیز به عنوان عامل تعیین کننده در میزان جذب بر روی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده می‌باشد.

تقدیر و تشکر

مؤلفین وظیفه خود می‌دانند که از قطب علمی رنگ برای حمایت‌های آن تشکر نمایند.

میزان مناطق بلوری کامپوزیت در اثر ورود سیلیس در پلیمر باشد. عامل دیگر در افزایش جذب رنگزا می‌تواند برهم‌کنش هیدروژنی بین گروه‌های OH در سطح ذرات نانوسیلیس با گروه‌های آگزوکروم ساختارهای این رنگزاها باشد. به نظر می‌رسد که نقش این عامل در افزایش جذب رنگزا در پلی‌استر بیشتر از نقش تغییرات ساختار فیزیکی باشد. نتایج آزمون ثابت نوری نمونه‌ها نشان داد که ذرات نانوسیلیس آبدوست تغییری در ثابت نوری رنگزا بر روی نانوکامپوزیت پلی‌استر در رنگرزی با رنگزای آبی ندارند و تغییر رنگ ایجاد شده به دلیل کاهش زردی و افزایش عامل سفیدی کامپوزیت‌ها در نتیجه رادیکال‌های آزاد ایجاد شده در پلیمر در اثر پرتو ناحیه مرئی و فرابنفش است. با توجه به نتایج به دست آمده از آزمون‌های فیزیکی

۵- مراجع

1. S. Sinha Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003), 1539–1641.
2. A. Leszczyńska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J. R. Banerjee, Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. *Thermochim. Acta.* 453(2007), 75–96.
3. A. Leszczyńska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J. R. Banerjee, Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes. *Thermochim. Acta.* 454 (2007), 1–22.
4. S. S. Pesetskii, S. P. Bogdanovich, N. K. Myshkin, Tribological behavior of nanocomposites produced by the dispersion of nanofillers in polymer melts. *J. Frict. Wear.* 28(2007), 457–475.
5. G. Bhat, R. R. Hegde, M. G. Kamath, B. Deshpande, Nanoclay reinforced fibers and nonwovens. *J. Eng. Fibers Fabric.* 3(2008), 22-34.
6. J. Njuguna, K. Pielichowski, S. Desai, Nanofiller-reinforced polymer nanocomposites. *Polym. Adv. Tech.* 19(2008), 947-959.
7. J. Ma, J. Xu, J. H. Ren, Z. Z. Yu, Y. W. Mai, A new approach to polymer/montmorillonite nanocomposites. *Polymer.* 44(2003), 4619-4624.
8. D. Burgentzlé, J. Duchet, J. F. Gérard, A. Jupin, B. Fillon, Solvent-based nanocomposite coatings I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents. *J. Colloid Interf. Sci.* 278(2004), 26-39.
9. M. Modesti, S. Besco, A. Lorenzetti, V. Causin, C. Marega, J. W. Gilman, D. M. Fox, P. C. Trulove, H. C. De Long, M. Zammarano, ABS/clay nanocomposites obtained by a solution technique: Influence of clay organic modifiers. *Polym. Degrad. Stabil.* 92(2007), 2206-2213.
10. C. I. W. Calcagno, C. M. Mariani, S. R. Teixeira, R. S. Mauler, The effect of organic modifier of the clay on morphology and crystallization properties of PET nanocomposites. *Polymer.* 48(2007), 966-974.
11. C. H. Davis, L. J. Mathias, J. W. Gilman, D. A. Schiraldi, J. R. Shields, P. Trulove, T. E. Sutto, H. C. Delong, Effects of melt-processing conditions on the quality of poly(ethylene terephthalate) montmorillonite clay nanocomposites. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 40(2002), 2661–2666.
12. Y. Phang, K. P. Pramoda, T. Liu, C. He, Crystallization and melting behavior of polyester/clay nanocomposites. *Polym. Inter.* 53(2004), 1282–1289.
13. J. H. Chang, S. J. Kim, Y. L. Joo, S. Im, Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: The thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers. *Polymer.* 45(2004), 919–926.
14. J. H. Chang, M. K. Mun, I. C. Lee, Poly(ethylene terephthalate) nanocomposite fibers by in situ polymerization: The thermomechanical properties and morphology. *J. Appl. Polym. Sci.* 98(2005), 2009–2016.
15. P. Jawahar, R. Gnanamoorthy, M. Balasubramanian, Flexural and tribological properties of polyester-clay nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 40(2005), 4391–4393.
16. S. H. Kim, S. H. Park, S. C. Kim, Novel clay treatment and preparation of Poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposite by in-situ polymerization. *Polym. Bull.* 53(2005), 285–292.
17. G. D. Barber, B. H. Calhoun, R. B. Moore, Poly(ethylene terephthalate) ionomer based clay nanocomposites produced via melt extrusion. *Polymer.* 46(2005), 6706–6714.
18. A. Al-Khanbashi, M. El-Gamal, A. Moet, Reduced shrinkage polyester–montmorillonite nanocomposite. *J. Appl. Polym. Sci.* 98(2005), 767–773.
19. G. H. Guan, C. C. Li, D. Zhang, Spinning and properties of poly(ethylene terephthalate)/ organomontmorillonite nanocomposite fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 95(2005), 1443–1447.
20. W. Xiao, H. Yu, K. Han, M. Yu, Study on PET fiber modified by nanomaterials: improvement of dimensional thermal stability of PET fiber by forming PET/MMT nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 96(2005), 2247–2252.
21. M. C. Costache, M. J. Heidecker, E. Manias, C. A. Wilkie, Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites by melt blending using

- thermally stable surfactants. *Polym. Adv. Tech.* 17(2006), 764-771.
22. W. Gianelli, G. Camino, D. Tabuani, V. Bortolon, T. Savadori, O. Monticelli, Fire behaviour of polyester-clay nanocomposites. *Fire Mater.* 30(2006), 333-341.
 23. J. H. Chang, M. K. Mun, Nanocomposite fibers of poly(ethylene terephthalate) with montmorillonite and mica: thermomechanical properties and morphology. *Polym. Inter.* 56(2007), 57-66.
 24. C. I. W. Calcagno, C. M. Mariani, S. R. Teixeira, R. S. Mauler, The effect of organic modifier of the clay on morphology and crystallization properties of PET nanocomposites. *Polymer.* 48(2007), 966-974.
 25. J. W. Chung, S. B. Son, S. W. Chun, T. J. Kang, S. Y. Kwak, Thermally stable exfoliated poly(ethylene terephthalate) (PET) nanocomposites as prepared by selective removal of organic modifiers of layered silicate. *Polym. Degrad. Stabil.* 93(2008), 252-259.
 26. G. Guan, C. Li, X. Yuan, Y. Xiao, X. Liu, D. Zhang, New insight into the crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 46(2008), 2380-2394.
 27. S. Y. Hwang, W. D. Lee, J. S. Lim, K. H. Park, S. S. Im, Dispersibility of clay and crystallization kinetics for in situ polymerized PET/pristine and modified montmorillonite nanocomposites. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 46(2008), 1022-1035.
 28. A. Ammala, C. Bell, K. Dean, Poly(ethylene terephthalate) clay nanocomposites: Improved dispersion based on an aqueous ionomer. *Compos. Sci. Tech.* 68(2008), 1328-1337.
 29. M. C. Laia, K. C. Chang, W. C. Huang, S. C. Hsua, J. M. Yeha, Effect of swelling agent on the physical properties of PET-clay nanocomposite materials prepared from melt intercalation approach. *J. Phys. Chem. Solid.* 69(2008), 1371-1374.
 30. X. Xu, Y. Ding, Z. Qian, F. Wang, B. Wen, H. Zhou, S. Zhang, M. Yang, Degradation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension. *Polym. Degrad. Stabil.* 94(2009), 113-123.
 31. S. C. Chung, W. G. Hahm, S. S. Im, Poly(ethylene terephthalate)(PET) nanocomposites filled with fumed silicas by melt compounding. *Macromol. Res.* 10(2002), 221-229.
 32. W. Liu, X. Tian, P. Cui, Y. Li, K. Zhang, Y. Yang, Preparation and characterization of PET/silica nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 91(2004), 1229-1232.
 33. D. Bikiaris, V. Karavelidis, G. Karayannidis, A new approach to prepare poly(ethylene terephthalate)/silica nanocomposites with increased molecular weight and fully adjustable branching or crosslinking by SSP. *Macromol. Rapid Commun.* 27(2006), 1199-1205.
 34. X. Tian, X. Zhang, W. Liu, J. Zheng, C. Ruan, P. Cui, Preparation and properties of poly(ethylene terephthalate)-silica nanocomposites. *J. Macromol. Sci. Phys.* 45(2006), 507-513.
 35. J. P. He, H. M. Li, X. Y. Wang, Y. Gao, In situ preparation of poly(ethylene terephthalate)-SiO₂ nanocomposites. *Eur. Polym. J.* 42(2006), 1128-1134.
 36. H. Zheng, J. Wu, Preparation, crystallization and spinnability of poly(ethylene terephthalate)/silica nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 103(2007), 2564-2568.
 37. D. W. Chae, B. C. Kim, Effects of introducing silica particles on the rheological properties and crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate). *J. Mater. Sci.* 42(2007) 1238-1244.
 38. K. Bula, T. Jesionowski, A. Krysztafkiewicz, J. Janik, The effect of filler surface modification and processing conditions on distribution behavior of silica nanofillers in polyesters. *Colloid Polym. Sci.* 285(2007), 1267-1273.
 39. C. Yao, G. Yang, Poly(trimethylene terephthalate)/silica nanocomposites prepared by dual in situ polymerization: synthesis, morphology, crystallization behavior and mechanical properties. *Polym. Inter.* 59(2010), 492-500.
 40. X. Yao, X. Tian, X. Zhang, K. Zheng, J. Zheng, R. Wang, S. Kang, P. Cui, Preparation and Characterization of Poly(butylenes terephthalate)/Silica Nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 49(2009), 799-807.
 41. T. Öktem, N. Seventekin, Modification of polyester and polyamide fabrics by different in situ plasma polymerization methods. *Turk. J. Chem.* 24(2000), 275-285.
 42. H. R. Kim, W.S. Song, Lipase treatment of polyester fabrics. *Fiber. Polym.* 7(2006), 339-343.
 43. T. Öktem, H. Ayhan, N. Seventekin, E. Piskin, Modification of polyester fabrics by in situ plasma or post-plasma polymerisation of acrylic acid. *Color. Technol.* 15(1999), 274-279.
 44. M. H. Zohdy, Cationization and gamma irradiation effects on the dyeability of polyester fabric towards disperse dyes. *Radiat. Phys. Chem.* 73(2005), 101-110.
 45. M. Abdolahifard, S. Hajir Bahrami, R. M. A. Malek, Surface modification of PET fabric by graft copolymerization with acrylic acid and its antibacterial properties. *ISRN Org. Chem.* (2011) article in press.
 46. M. Parvinzadeh, S. Moradian, A. Rashidi, M.E. Yazdanshenas, Surface characterization of polyethylene terephthalate/silica nanocomposites. *Appl. Surf. Sci.* 256(2010), 2792-2802.
 47. Y. Yang, H. Gu, Preparation and properties of deep dye fibers from poly(ethylene terephthalate)/SiO₂ nanocomposites by in situ polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 105(2007), 2363-2369.
 48. M. Xanthos, Functional fillers for plastics, Wiley, Weinheim, Germany. 2005, 115-156.
 49. M. Rostami, M. Mohseni, Z. Ranjbar, Surface treatment of nano silica with an amino silane: The effect of treating bath pH on the surface chemistry and performance of particle. *J. Color Sci. Tech.* 4(1389), 71-82.
 50. M. Khatibzadeh, M. Mohseni, S. Moradian, Studying the dyeing of fiber grade PET using a hyperbranched polymeric additive. *J. Color Sci. Tech.* 4(1389) 25-32 (In Persian).
 51. T. Jesionowski, S. Binkowski, A. Krysztafkiewicz, Adsorption of the selected organic dyes on the functionalized surface of precipitated silica via emulsion route. *Dyes Pigm.* 65(2005), 267-279.
 52. S. Binkowski, T. Jesionowski, A. Krysztafkiewicz, Preparation of pigments on modified precipitated silicas. *Dyes Pigm.* 47(2000), 247-257.
 53. M. I. Mejía, J. M. Marín, G. Restrepo, L. A. Rios, C. Pulgarín, J. Kiwi, Preparation, testing and performance of a TiO₂/polyester photocatalyst for the degradation of gaseous methanol. *Appl. Catal. B: Environ.* 94(2010), 166-172.