مطالعه‌ی اثر SEBS و نانو کلی بر مورفولوژی و خواص حرارتی پلی‌پروپیلن

علیرضا عزیزی*[۱]، محسن محمدی[۲]

۱- استادیار دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی قم، قم، ایران (*azizi@qut.ac.ir*)

۲- استادیار دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی قم، قم، ایران (*mohammadi@qut.ac.ir*)

چکیده

در این کار نانوکامپوزیت‌های مختلف پلی‌پروپیلن/نانوکلی جهت بررسی مورفولوژی و خواص حرارتی و بلورینگی به روش اختلاط مذاب تهیه شدند. نتایج XRD نشان داد نانوکامپوزیت‌های PP/Clay به دلیل ناهمخوانی ماهیت قطبی Closite 30B و ماهیت کاملا غیرقطبی PP پخش خوبی را نداشتند و میان‌افزایی تنها در بعضی نمونه‌ها و به میزان اندک مشاهده شد. اما میان‌افزایی و پخش نانوکلی در ماتریس PP در نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با مستربچ PP-g-MA/Clay بسیار بهتر بود، که به اصلاح قطبیت پلیمر با مالئیک آنیدرید نسبت داده شد. در مورد نانوکامپوزیت‌های PP/Clay/SEBS نیز میان‌افزایی مشاهده شد، ولی پخش چندان مناسب نبود. با توجه به دستیابی به نتایج بهتر در مورد نمونه‌های دارای مستربچ، پیش‌بینی شد که دلیل این موضوع ضعیف بودن فصل مشترک است و در نتیجه مورفولوژی آلیاژ به عنوان دلیل اصلی در نظر گرفته شد، که در ادامه توسط نتایج میکروسکوپی نیز به تایید رسید. همچنین توسط آزمون XRD زاویه باز نشان داده شد که پلی‌پروپیلن مورد استفاده فاقد بلور β می‌باشد. از سوی دیگر، در نانوکامپوزیت‌های دارای سازگارکننده (الاستومر)، دیده شد که در درصدهای پایین SEBS و در غیاب مستربچ، بلورینگی PP کاهش می‌یابد، که به برهمکنش سطحی نامطلوب میان دو فاز نسبت داده شد. نتایج آزمون حرارتی DSC نشان داد که در مورد نانوکامپوزیت‌های PP/Clay، بهبود خاصی در خواص حرارتی حاصل نشد، که به پخش نامناسب کلی و کاهش قابلیت هسته‌زایی آن در دماهای بالا نسبت داده شد. در مورد نمونه‌های حاوی مستربچ، میزان دمای ذوب و تبلور نسبت به پلیمر خالص دارای افزایش بود. از سوی دیگر پخش بهتر نانوکلی در ماتریس رشد بلورهای PP را محدود می‌کند، که کاهش بلورینگی در این موارد را توجیه کرد. در سری آخر نیز افزایش دمای ذوب و بلورینگی در درصدهای بالای الاستومر مشاهده شد، که با مشاهدات میکروسکوپی مبنی بر مناسب‌تر بودن مورفولوژی همخوانی داشت.

واژه های کلیدی: نانوکلی، پلی‌پروپیلن، خواص حرارتی، مورفولوژی، برهمکنش بین‌سطحی.

مقدمه

در دهه‌ی اخیر توجه بسیاری به نانوکامپوزیت های PP/ ارگانوکلی شد. گزارش شده است که افزودن ارگانوکلی خواص حرارتی PP را به طور قابل توجهی افزایش می دهد. پلی پروپیلن (PP) یک پلیمر نیمه بلورین با خواص مکانیکی و حرارتی بسیار جالب است. PPی ایزوتاکتیک چند فرم بلورین مختلف نشان می دهد، که عبارتند از فرم α مونوکلینیک، فرم β شش گوشه، و فرم γ تری کلینیک. فرم α پایدار ترین و رایج ترین فرم می باشد. فرم β گاها در طی تبلور مشاهده می شود و به عنوان جزء فرعی بلور PP ظاهر می شود. تشکیل شدن فرم β ی PP به شرایط تبلور یا افزودن عوامل هسته‌زای خاص یا افزودنی‌هایی همچون رنگدانه

کویین آکریدون و کلسیم کربنات، بستگی دارد. گویچه های فرم β با ساختار غلاف مانند معمـولا در بهبـود چقرمگـی ضـربه نقش ایفا می‌کنند. شواهد تجربی نشان می دهند که تبلور نوع β توسط نرخ رشد آهسته و گردایان دمایی بالا از بین می‌رود. فرم γ ی PP معمولا تحت شرایط فرآیندی رایج نمی باشد. اما می توان این فرم را نیـز مـی تـوان در نانوکامپوزیت‌هـای PP/MMT ی سازگار شده با PP-g-MA-g-MA ایجاد کرد، که به دلیل کاهش تحرک زنجیر PP-g-MA در محیط لایه های محـدود کلـی می باشد [۱].

کودگیر و همکارانش (۲) اثر اصلاح صفحات رس بر روی مرفولوژی را بررسی نمودند.PP خالص در دمای ۱۲۲ درجـه سـانتی گراد اسفرولیت های بلوری از خود نشان می دهد در حالی که در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد بعد از ۳۰ دقیقه بلوری نمی شـود. کامپوزیت PP/صفحات رس A۶ بعد از ۳۵ دقیقه در دمای ۱۴۲ درجه سانتی گراد کریستال می شود. کریسـتال هـای بـه صـورت لیف شکل را نشان می دهند. این موضوع حاکی از آن می باشد که در این دما بر خـلاف PP خـالص، صـفحات رس تـک لایـه در کامپوزیت های PP به عنوان عامل های هسته زا عمل می کنند، از این‌رو کریستالیزاسیون افزایش می یابد.

شارما و همکارانش [۳] خواص حرارتی و مرفولوژیکی نانوکامپوزیت های PP/صفحات رس اصلاح شده مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاکی از آن می باشد افزودن صفحات رس اصلاح شده منجر می شود دمای تخریب اولیـه سیسـتم ۸۷ درجـه سـانتی گـراد افزایش یابد. علاوه بر این نتایج آزمون DSC حاکی از افزایش ۴°C در دمای ذوب نانوکامپوزیت های PP در حضور صـفحات رس اصلاح شده نسبت به PP خالص می شود.

آزمایشات-تهیه نمونه ها در مخلوط کن داخلی

ابتدا پلیمر خالص و سپس نانوکامپوزیت‌ها در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد و سرعت ۱۰۰ دور بر دقیقه در مخلوط‌کن داخلی ۵۰ سی‌سی فرآیند شدند. در تمامی موارد تهیه نمونه‌ها، مواد اولیه جهت حذف رطوبت، قبل از مصرف به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای ۸۰ درجه سانتیگراد قرارداده شدند تا رطوبت موجود در آن‌ها ازبین برود. نمونه ی ۱ همان پلی‌پروپیلن خالص می‌باشد. در مورد نمونه‌های ۲ تا ۵، نانوکلی مطابق ترکیب درصدهای ذکر شده در جدول ۱ به طور همزمان با PP در مخلوط کن داخلی فرآیند شد. برای تهیه‌ی نمونه‌های ۶ تا ۹، از مستربچ PP-g-MA+Clay استفاده شد. ترکیب درصد نمونه‌ها بگونه‌ای انتخاب شد که در نهایت میزان کلی در نمونه‌های ۲ تا ۵ مشابه نمونه‌های ۶ تا ۹ بود.

جدول ۱ - مشخصات نمونه‌های تهیه شده بدون ترموپلاستیک الاستومر. واحد اعداد به گرم است

مستربچ PP-g-MA+Clay	Clay	PP	نانوکامپوزیت PP/Clay	شماره نمونه
-	-	37.84	100/0	1
-	0.38	37.46	99/1	2
-	1.14	36.70	97/3	3
-	1.89	35.95	95/5	4
-	2.65	35.19	93/7	5
1.25	-	36.59	96.7/3.3	6
3.78	-	34.06	90/10	7
6.32	-	31.52	83.3/16.7	8
8.82	-	29.02	76.7/23.3	9

در تهیه‌ی نمونه‌های ۱۰ تا ۱۵، میزان استایرن اتیلن بوتیلن استایرن افزوده شده همواره به صورت ۵۰-۵۰ از SEBS و SEBS-g-MA بود. تاثیر این ترموپلاستیک الاستومر بر خواص حرارتی در سه ترکیب درصد ۵ و ۱۵٪ و ۲۵٪ (وزنی به وزن کل کامپوزیت) از نانوکلی بررسی گردید (جدول ۲). نمونه‌ی ۱۶ نیز مشابه نمونه‌ی ۱۵ است، با این تفاوت که در تهیه‌ی این نمونه تنها از SEBS-g-MA استفاده شده است.

جدول ۲ - مشخصات نمونه‌های حاوی ترموپلاستیک الاستومر. واحد اعداد به گرم است.

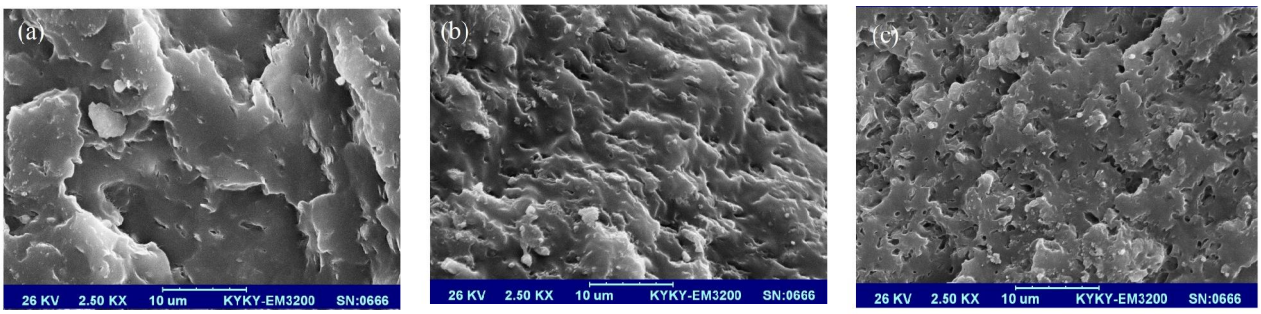
شماره نمونه	نانوکامپوزیت PP/Clay/SEBS	PP	Clay	مستربچ	SEBS-g-MA + SEBS (50-50)
۱۰	90/5/5	34.06	1.9	-	1.9 (0.95+0.95)
۱۱	80/5/15	30.27	1.9	-	5.67 (2.84+2.84)
۱۲	70/5/25	26.49	1.9	-	9.45 (4.73+4.73)
۱۳	78.3/16.7/5	29.63	-	6.32	1.9 (0.95+0.95)
۱۴	68.3/16.7/15	25.84	-	6.32	5.68 (2.84+2.84)
۱۵	58.3/16.7/25	22.06	-	6.32	9.46 (4.73+4.73)
۱۶	58.3/16.7/25	22.06	-	6.32	9.46

قالب‌گیری فشاری آلیاژها و نانوکامپوزیت‌ها

به منظور مشاهده مورفولوژی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی، کلیه نمونه‌ها در آسیاب خردشده و سپس با استفاده از فرایند قالب‌گیری فشاری شکل‌دهی می‌شوند. جهت انجام این فرایند ابتدا قالب را تمیز کرده و ماده پودری را به قالب اضافه کرده و به داخل پرس منتقل می‌کنیم. دمای پرس را در دمای فرایند یعنی ۲۰۰ درجه سانتیگراد تنظیم می‌کنیم. قبل از اینکه قالب به‌طور کامل بسته شود، یک زمان پیش‌گرم به مدت ۵ دقیقه اعمال می‌کنیم تا ماده موجود در قالب ذوب شود. با گذشت زمان فرایند که ۱۰ دقیقه درنظرگرفته شد، اعمال فشار را متوقف کرده و قالب را خارج کرده و به داخل پرس سرد منتقل کرده و تحت فشار قرار می‌دهیم تا از جمع‌شدگی نمونه جلوگیری شود. پرس سرد با آب شهری خنک شد که دمای آن حدود ۳۰ درجه سانتیگراد بود.

بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل ۱ (a-c)، به ترتیب تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه های ۱۰-۱۲ را بعد از استخراج فاز الاستومری را نشان می دهد.



شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی نانوکامپوزیت های PP/Clay/SEBS نمونه ی (a) ۱۰، (b) ۱۱، و (c) ۱۲.

با افزایش فاز الاستومری مشاهده می شود که توزیع و پخش نسبی از فاز الاستومر در نمونه ها مشاهده می شود که حالت ایده آل آن در نمونه ۱۲ مشاهده می شود. این موضوع می تواند تاحدی به سازگاری فصل مشترک بین فاز SEBS-g-MA و PP مربوط باشد. همچنین دلیل این موضوع را بدین صورت بیان نمود که ساختار شیمیایی PP به ساختار اتیلن بوتیلن فاز SEBS نزدیک و سازگار می باشد. دناسهو همکارانش [۶، ۵] گزارش نمودند که گروه های عاملی مالئیک انیدرید گرفت شده بر سطح بلاک اتیلن بوتیلن منجر به کاهش سازگاری بین اتیلن بوتیلن و PP می شود. همچنین در نمونه ۱۲یک فصل مشترک نامنظم بین ذرات الاستومر و ماتریس PP در حضور نانورس مشاهده می شود که به نوعی نشان از سازگاری بین فاز الاستومری و ماتریس PP باشد که این به نوعی منجر به بهتر شدن درصد بلورینگی نمونه ۱۲ نسبت به نمونه های ۱۰ و ۱۱ می شود.

مطالعات گرماسنجی روبشی تفاضلی آمیزه ها

جدول ۳ دمای ذوب، دمای بلورینگی، حرارت لازم برای ذوب، سرمایش لازم برای تبلور و درصد بلورینگی برای نانوکامپوزیت های PP/Clay را نشان می دهد.

جدول ۳ - دمای ذوب، دمای بلورینگی، حرارت لازم برای ذوب، سرمایش لازم برای تبلور و درصد بلورینگی نانوکامپوزیت های PP/Clay.

نمونه	پیک دمای ذوب (T_m, °C)	پیک دمای بلورینگی (T_c, °C)	حرارت مورد نیاز ذوب (ΔH_m, J/g)	سرمایش مورد نیاز تبلور (ΔH_c, J/g)	درصد بلورینگی (٪)
1	۱٤٦	۱۰۲,۲	٥۷,۳۹	-٦٤,۲۳	۳۰,۲۰
2	۱٤۸,۳۹	۱۰۱,۹۸	٦۲,٤٥	-٦۸,۲۰	۳۳,۲۰
3	۱٤۸	۱۰۳,۰۷	٥٤,٥	-٦۱,٦۹	۲۹,٥۷
4	۱٤۸,۰۸	۱۰۲,۹	٥۱,٤	-٦۲,۰۲	۲۸,٤۷
5	۱٤٦,۷	۱۰۳,۰۷	٥۰,٦۲	-٦۱,۳۰	۲۸,٦٤

دمای ذوب نمونه های ۱-۵ در محدوده‌ی ۱۴۶-۱۴۸,۵°C می باشد که خیلی نزدیک به دمای ذوب PP خالص می باشدهمچنین دمای بلورینگی نانوکامپوزیت های ۱-۵ تقریبا مشابه PP خالص می باشد. همانطوری که گزارش شده است عوامل سطحی آلی که بر روی سطح نانورس گرفت شده است، در دماهای بالا رفتار شبه مایع از خود نشان می دهند. از اینرو این پدیده می تواند بازدهی هسته سازی نانورس را به دلیل اثر حفاظتی، اثر نرم کنندگی و یا اختلاط ناپذیری نانو با ماتریس پلیمری کاهش دهد. این نتایج در سیستم های پلیمر/نانورس مختلفی مانند PP/نانورس [۹،۸]، پلی اتیلن ترفتالات/نانورس [۱۰] و پلی لاکتید/نانورس [۱۱] مشاهده شده است. از اینرو اثرات فوق و پراکنش نانورس می تواند مرتبط با بازدهی هسته سازی بدست آمده در این کار باشد.

جدول ۴- دمای ذوب، دمای بلورینگی، حرارت لازم برای ذوب، سرمایش لازم برای تبلور و درصد بلورینگی نانوکامپوزیت های PP/مستربچ.

نمونه	پیک دمای ذوب (T_m, °C)	پیک دمای بلورینگی (T_c, °C)	حرارت مورد نیاز ذوب (ΔH_m, J/g)	سرمایش مورد نیاز تبلور (ΔH_c, J/g)	درصد بلورینگی (٪)
1	۱٤٦	۱۰۲,۲	٥۷,۳۹	-٦٤,۲۳	۳۰,۲۰
6	۱٤۸,۷۷	۱۰٤,۰٤	٥۰,۸٥	-٦۳,۲۸	۲۷,٤۲
7	۱٥۰,۸۱	۱۰٦,۹٦	٦۲,٤٤	-۷۱,٦۱	۳٥,۳۳
8	۱٥۱,٤۳	۱۰۸,۹۲	٥٦,۳۳	-٦٥,۳۸	۳۳,٥۷
9	۱٥۱,۲۱	۱۰۹,٤۲	٤۹,۸	-٦۱,۸٤	۳۱,۳٥

نتایج مربوط به نمونه‌های ۶-۹ در جدول ۴ نمایش داده شده است. تغییرات قابل توجهی در این داده‌ها قابل مشاهده است. همانطور که مشاهده می شود با افزودن مقدار مستربچ حاوی نانورس و PP-g-MA، میزان دمای ذوب و بلورینگی نسبت به PP خالص افزایش

می یابد. این افزایش در مورد دمای ذوب بین ۲- ۵°C و برای دمای بلورینگی بین ۲- ۷°C می باشد. از آنجایی که نانورس اصلاح شده به دلیل مساحت سطح بالا در صورتی که به خوبی در ماتریس پخش شود، می تواند به عنوان یک عامل هسته ساز موثر در نظر گرفته شود. باتوجه به نتایج حاصل برای نمونه های ۶-۹، حضور PP-g-MA پخش نانورس را در ماترس پلیمری بهتر می‌کند. در همین راستا میاتی و همکارانش [۱۳،۱۲] گزارش کردند که با افزایش میزان نانورس در حضور PP-g-MA، دمای بلورینگی افزایش و اندازه اسفرولیت ها کاهش می یابد. مالیک انیدرید گرفت شده بر روی زنجیر PP با ایجاد برهمکنش شیمیایی با گروه های سطحی بر روی سطح نانورس زمینه را برای پخش بهتر و سازگاری نانورس در ماتریس پلیمری فراهم می‌کند. به عبارت دیگر با حضور مالئیک انیدرید امکان تشکیل پیوند آمیدی بین گروه‌های آمونیوم هسته دوست نانورس با گروه های مالیک انیدرید فراهم می‌گردد. پخش بهتر نانورس در حضور PP-g-MA مانع از رشد بلورهای PP می شود و از اینرو بلورینگی در دمای‌های بالا رخ می دهد [۱۵،۱۴]. دو مکانیسم برای کاهش بلورینگی PP در مراجع اشاره شده است: اول اینکه، نانورس های پخش شده به عنوان موانع نفوذ و تغییرمکان برای بلورینگی عمل می کنند که این موضوع باعث می‌شود بلورینگی در غلظت های پایین نانورس سریعتر رخ دهد که به دلیل افزایش نواحی هسته ساز می‌باشد. در حالی که همین موضوع در غلظت های بالای نانورس بلورینگی را به دلیل اثرات فوق کند می‌کند [۱۷،۱۶]. دوم اینکه نانورس های پخش شده به دلیل اختلاطپذیری نسبی بین زنجیرهای PP و گروه های آلی بر روی سطح نانورس مانع از بلورینگی می شود. ونجالا و همکارانش [۱۵] اذعان نمودند که اختلاط پذیری به عنوان پارامتر برهمکنش ناموثر، بلورینگی را کند می‌کند و دمای بلورینگی را افزایش می دهد. از اینرو مکانسیم دوم در مورد نمونه های ۶-۹ تهیه شده در این گزارش بیشتر صدق می کند.

جدول ۵ - دمای ذوب، دمای بلورینگی، حرارت لازم برای ذوب، سرمایش لازم برای تبلور و درصد بلورینگی نانوکامپوزیت های PP/Clay/SEBS.

نمونه	پیک دمای ذوب (T_m, °C)	پیک دمای بلورینگی (T_c, °C)	حرارت مورد نیاز ذوب (ΔH_m, J/g)	سرمایش مورد نیاز تبلور (ΔH_c, J/g)	درصد بلورینگی (٪)
1	۱٤٦	۱۰۲,۲	۵۷,۳۹	-٦٤,۲۳	۳۰,۲۰
10	۱٤٦,۹٤	۱۰۱,۲۳	٤۵,۱۳	-٦۰,۹۱	۲٦,۳۹
11	۱٤٦,۸۲	۱۰۲,۰۸	٤۰,۸۹	-۵۱,۹۱	۲٦,۹۰
12	۱٤۵,۹٤	۱۰۲,۰٤	٤۳,۱۹	-٤۸,٤٤	۳۲,٤۷
13	۱۵۱,٤۷	۱۰۷,۵٤	٤۹,۱۷	-۵٦,٦۵	۳۱,۰٦
14	۱۵۲,۲۱	۱۰۸,۵۹	٤۷,۸۸	-٦٤,٤٤	۳٤,۳۷
15	۱۵۲,۱۹	۱۰۸,۵۲	٤۳,۷۹	-٤۹,٦۵	۳٦,٤۰
16	۱۵۱,۱٦	۱۰۸,۳٦	٤۲,٤۵	-٤٦,۳٦	۳۵,۲۹

نتایج مربوط به نمونه‌های ۱۰-۱۶ در جدول ۵ نمایش داده شده است. در مورد نمونه‌های ۱۰-۱۲، همانطور که مشاهده می‌شود، افزایش همزمان نانورس، SEBS و SEBS-g-MA باعث افزایش اندک دمای ذوب نسبت به PP خالص می شود. همچنین افزایش ۲۵wt٪ از SEBS همراه با SEBS-g-MA باعث بهبود ۳٪ میزان بلورینگی نانوکامپوزیت PP شده است. افزایش بلورینگی در درصد های بالای ترکیب الاستومری می تواند به نوعی نتیجه برهم کنش بهتر در فصل مشترک ماتریس-فیلر باشد که در نوع خود تحرک سگمنت های PP در نانوکامپوزیت را کاهش می دهد. این در حالیست که در مورد نمونه های ۱۳-۱۶ افزایش قابل توجهی در دمای ذوب، دمای بلورینگی و درصد بلورینگی نسبت به PP خالص مشاهده می شود. افزایش پارامترهای فوق به دلیل پخش بهتر نانورس در ماتریس پلیمری در اثر برهمنکش مناسب گروه مالیک انیدرید موجود در PP-g-MA و SEBS-g-MA با گروه‌های فعال سطحی نانورس می باشد.

نتیجه‌گیری

۱.نانوکامپوزیت های PP،PP/Clay /مستربچ، و PP/Clay/SEBS به روش اختلاط مذاب تهیه شدند.

۲.آزمون پراش اشعه ایکس نشان داد که بهترین حالت پخش کلی در نانوکامپوزیت های PP/مستربچ مشاهده شد. همچنین نشان داده شد که پلی پروپیلن خالص فاقد فاز بلورین β می باشد.

۳.با توجه به ناپدید شدن پیک α در درصدهای پایین الاستومر، بلورینگی PP تحت تاثیر منفی قرار گرفته بود، اما در درصدهای بالا، بلورینگی حفظ شده بود که به مورفولوژی و اندازه‌ی ذرات رابر، و برهمکنش آن‌ها با ماتریس PP نسبت داده شددر مورد خواص حرارتی نشان داده شد که درصورت استفاده از PP اصلاح نشده، دمای ذوب و بلورینگی تغییر چندانی نخواهند کرد، که به کاهش اثر هسته زایی کلی در دماهای بالا نسبت داده شد.

۴.در مورد نمونه‌های PP/مستربچ، میزان دمای ذوب و تبلور دارای افزایش بود. پخش مناسب نانوکلی در ماتریس و ایفای نقش هسته‌زایی دلیل اصلی این مشاهده بود.

۵.در حضور SEBS، افزایش دمای ذوب و بلورینگی تنها در درصدهای بالا و یا با استفاده از مستربچ مشاهده شد (برهمکنش بهتر در فصل مشترک).

مراجع

1. Liao CZ, Tjong SC (2011) Effects of carbon nanofibers on the fracture, mechanical, and thermalproperties of PP/SEBS–g–MA blends. Polym Eng Sci 51:948–958
2. Stefan Setz, Florian Stricker, Jorg Kressler, Thomas Duschek, and Rolf Mulhaupt, J Apple Polym Sci **59**, 1117 (1996).
3. SK. Sharma, SK. Nayak, Polym Degrad Stab 94, 132–138 (2009).
4. S. C. Tjong, S. P. Bao, G. D. Liang, J Polym Sci: Part B 43, 3112 (2005).
5. Denac M, Musil V, Smit I. Polypropylene/talc/SEBS (SEBS-g-MA)composites. Part 2. Mechanical properties. Composites A 2005;36:1282–90.
6. Denac M, Musil V, Makarovic M. Modification of isotacticpolypropylene with styrene block-copolymers. Mater Technol 2001; 35:243–9.
7. Zina Vuluga, Denis Mihaela Panaitescu, Constantin Radovici, Cristian Nicola,Michaela Doina Iorga, Effect of SEBS on morphology, thermal, and mechanical properties of PP/organoclay nanocomposites, Polym. Bull. (2012) 69:1073–1091.
8. Pozsgay A, Frater T, Papp L, Sajo I, Pukanszky B. Nucleating effect ofmontmorillonite nanoparticles in polypropylene. J Macromol Sci–Phys.2002;41B:1249.
9. S.-M. Lai, W.-C. Chen , X. S. Zhu .Melt mixed compatibilized polypropylene/clay nanocomposites: Part 1 – theeffect of compatibilizers on optical transmittance and mechanical properties و Composites: Part A 40 (2009) 754–765.
10. Guan G, Li C, Yuan X, Xiao Y, Liu X, Zhang D. New insight into thecrystallization behavior of poly(ethylene terephthalate)/claynanocomposites. J Polym Sci Polym Phys 2008;46:2380.
11. Nam PH, Ninomiya N, Fujimori A, Masuko T. Crystallization characteristics ofintercalated poly(L-lactide)/organo-modified montmorillonite hybrids. PolymEng Sci 2006;46:39.
12. Maiti P, Nam PH, Okamoto M, Kotaka T, Hasegawa N,Usuki A. Polym Eng Sci 2002;42:1864.
13. Q. Yuan, S. Awate, R.D.K. Misra .Nonisothermal crystallization behavior of polypropylene–clay nanocomposites. European Polymer Journal 42 (2006) 1994–2003
14. Baekjin Kim, Seung-Heon Lee, Daewon Lee, Bongwoo Ha, Joohyeon Park, and Kookheon Char. Crystallization Kinetics of Maleated Polypropylene/Clay Hybrids. Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, 6082-6089
15. Wanjale, S. D.; Priya, L.; Jog, J. P. Interaction energy of polymer blends containing B-1-alkylitaconamic acid moiety. J. Macromol. Sci., Part B: Phys. Ed. 2003, B42, 1007
16. Jimenz, G.; Ogata, N.; Kawai, H.; Ogihara, T. Structure and Thermal/Mechanical Properties of Poly(_-carprolactone)-Clay Blend. J. Appl. Polym. Sci. 1997, 64, 2211.
17. Ke, Y.; Long, C.; Qi, Z. Crystallization, Properties, and Crystal and Nanoscale Morphology of PET-Clay Nanocomposites. J. Appl. Polym. Sci. 1997, 71, 1139.