

ویژگی‌های مکانیکی نانو کامپوزیت‌های پلی پروپیلن - خاک رس تهیه شده با روش مخلوط مذاب

شهریار جعفری نژاد*⁺، حسین ابوالقاسمی، سید جواد احمدی، سهرابعلی قربانیان

تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی شیمی

چکیده: ویژگی‌های مکانیکی از پارامترهای مهم در تهیه نانو کامپوزیت‌ها می‌باشند. بررسی ویژگی‌های مکانیکی اطلاعات مفیدی در مورد اثر سازگارکننده‌ها و نانوکلی و روش فرایندی می‌دهد. در این کار پژوهشی، خواص مکانیکی نانو کامپوزیت‌های تهیه شده با خاک رس C15A و اولیگومر PP-g-MA با خواص مکانیکی نانو کامپوزیت‌های تهیه شده توسط دیگر پژوهشگران مقایسه شده است. به طور کلی مالینیک انیدرید (MA) و گلیسیدیل متاکریلات (GMA) اثر سازگار کنندگی بهتری نسبت به اکریلیک اسید (AA) دارند زیرا به خاطر قطبیتشان، ویژگی‌های مکانیکی نانو کامپوزیت‌ها به ویژه مدول یانگ و مقاومت ضربه‌ای و مقاومت کششی را بهبود می‌بخشند اگرچه در ویژگی‌های انعطافی کاهش شدیدی نشان می‌دهند. افزایش خاک رس به پلی پروپیلن مدول کششی و مقاومت کششی را بهبود داده اما از دیاد طول در نقطه شکست را با صرف نظر از عامل کوپلینگ به کار رفته کاهش می‌دهد. نانو کامپوزیت‌های حاوی خاک رس C20A مدول و مقاومت کششی بالاتری نسبت به C30B و CNA+ دارند در نانو کامپوزیت‌های پلی پروپیلن - خاک رس تهیه شده با خاک رس اصلاح شده اولیگومری، این خاک اثر شکل پذیری (انعطافی) روی پلیمرها دارد که مقاومت کششی در مقایسه با پلیمرهای اولیه کم می‌شود، در حالی که مدول یانگ افزایش می‌یابد. ساختار نانو کامپوزیت‌های تهیه شده با خاک رس C15A و اولیگومر PP-g-MA، اینترکلیت است که در آنها مقاومت کششی کاهش یافته ولی مدول یانگ افزایش می‌یابد. در این نانو کامپوزیت‌ها مقاومت به جذب حلال با افزایش میزان خاک رس، کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: نانو کامپوزیت پلی پروپیلن، اختلاط مذابی، سازگارکننده، نانو رس، عامل کوپلینگ، اولیگومر.

KEY WORDS: Polypropylene nanocomposite , Melt blending , Compatibilizer , Nanoclay , Coupling agent , Oligomer.

مقدمه

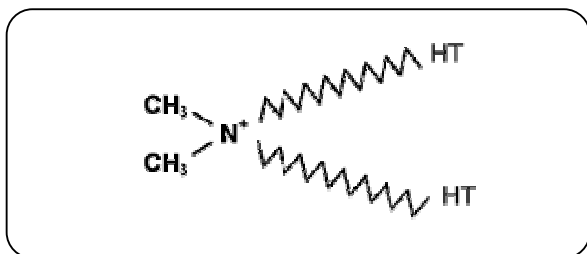
نانو کامپوزیت‌های برپایه نایلون - ۶ و خاک رس به صورت تجاری به وسیله این مرکز، پژوهش‌های برای ساخت این مواد وارد دوران جدیدی شد [۱،۲]. نانو کامپوزیت‌ها از بدو تولید خواص خوبی از خود نشان داده‌اند و از طرف دیگر هزینه‌های فرایندی لازم برای تولید این مواد، چندان بالا نیست.

واژه نانو کامپوزیت، به کامپوزیت‌هایی که حداقل یکی از اندازه‌های فاز پراکنده در آن در مقیاس نانو (10^{-9} m) باشد، اطلاق می‌شود. نانو کامپوزیت‌های پلیمری برای نخستین بار توسط پژوهش‌گران مرکز پژوهش و توسعه توپوتا ساخته شدند تا جایگزین برخی قطعه‌های اتومبیل مقاوم در برابر گرما شوند. در سال ۱۹۸۰ میلادی با تهیه

*E-mail: shjafarinejad@ut.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

نشانی فعلی: تهران، سازمان انرژی اتمی ایران



شکل ۱- ساختار شیمیایی نمک آمونیم چهارگانه 2M2HT.

مالئیک انیدرید (MA) و گلیسیدیل متاکریلات (GMA) اثرسازگار کنندگی بهتری نسبت به اسید اکریلیک (AA) دارند زیرا به خاطر قطبیتشان ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها به‌ویژه مدول یانگ و مقاومت ضربه‌ای و مقاومت کششی را افزایش می‌دهند. اگرچه در ویژگی‌های انعطافی کاهش شدیدی نشان می‌دهند. افزایش خاک رس به پلی پروپیلن مدول کششی و مقاومت کششی را بهبود بخشیده اما ازدیاد طول در نقطه شکست را با صرف نظر کردن از عامل کوپلینگ به کار رفته کاهش می‌دهد. نانوکامپوزیت‌های حاوی خاک رس C20A مدول و مقاومت کششی بالاتری نسبت به C30B و CNa⁺ دارند در نانوکامپوزیت‌های پلی پروپیلن - خاک رس تهیه شده با خاک رس اصلاح شده اولیگومری، این خاک اثر شکل‌پذیری (انعطافی) روی پلیمرها دارد که مقاومت کششی در مقایسه با پلیمرهای اولیه کاهش یافته، درحالی که مدول یانگ افزایش می‌یابد [۲۰-۱۷].

بخش تجربی

مواد

خاک رس استفاده شده در این کار پژوهشی کلویی سایت 15A تولید شرکت خاک رس Southern (گونزالس، تگزاس آمریکا) می‌باشد. این خاک، مونت موریلونیت طبیعی بوده که با نمک آمونیم چهارگانه (2M2HT) که ساختار آن در شکل ۱ نشان داده شده است، اصلاح شده است که N⁺ نشانگر آمونیم کلرید چهارگانه و HT نمایانگر چربی هیدروژنه شده بوده که HT به‌طور تقریبی از ۶۵ درصد C18 و ۳۰ درصد C16 و پنج درصد C15 تشکیل شده است که ویژگی‌های این خاک به‌طور کامل در جدول ۱ داده شده است. پلی پروپیلن مورد استفاده در این کار PP10800 بندر امام بوده و پلی پروپیلن گرفت شده با مالئیک انیدرید (PP-g-MA) با درصد وزنی مالئیک انیدرید، ۰.۵-۰.۷٪ و MFI = ۵g/۱۰min در دمای ۲۳۰ درجه سانتیگراد نیز از شرکت کیمیا جاوید سپاهان تهیه شده است.

تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمر - خاک رس به‌طور معمول وقتی قابل اجراء است که پلیمر قطبی باشد نه غیرقطبی مثل پروپیلن. در واقع، نانوکامپوزیت پلی پروپیلن - خاک رس به‌دست نمی‌آید مگر با به‌کارگیری خاک رس اصلاح شده با اصلاح‌کننده‌های آلی مانند دی ایزواکتادسیل دی متیل آمونیم که در آن سطوح قطبی خاک رس با زنجیره‌های بلند آلکیل پوشانده شده است [۳].

از آنجا که پلی پروپیلن پلیمری غیرقطبی است، برای افزایش سازگاری ذرات نانومتری خاک رس با ماتریس پلیمری، به‌جز اصلاح کردن خاک با ترکیب‌های آلی از پلیمر گرفت شده با انیدرید مالئیک که یک ترکیب قطبی است نیز درون سیستم استفاده می‌شود، تا زنجیره‌های پلیمری بتوانند بین لایه‌های خاک رس قرار گرفته و ساختار نانوکامپوزیتی اکسفلیت یا ورقه‌ای شده تشکیل شود [۸-۴]. به‌طور کلی در تهیه نانوکامپوزیت‌ها پنج روش اصلی وجود دارد: روش محلولی، پلیمریزاسیون اینترکالیشن درجا، اینترکالیشن مذاب، سنتز با استفاده از تمپلت‌ها و روش سل - ژل [۱۰، ۹]. برای توزیع خوب خاک رس در ماتریس پلی پروپیلن دو روش توسعه داده شده است. روش اول اینترکالیشن مذاب با استفاده از یک اولیگومر قطبی به‌عنوان سازگار کننده می‌باشد که در این روش، ابتدا خاک رس آلی با یک سازگار کننده در حالت مذاب مخلوط شده و پس از آن خاک رس پیش اینترکالیت شده با پلی پروپیلن در حالت مذاب مخلوط می‌شود. وقتی که قابلیت حل شدن اولیگومر با پلی پروپیلن کافی باشد، اکسفلیشن خاک رس پیش اینترکالیت شده رخ می‌دهد [۱۳-۱۱] روش دوم پلیمریزاسیون اینترکالیشن با یک کاتالیست (TiCl₃ یا یک متالوسین) همراه با خاک رس اصلاح شده است. هرچند روش دوم دارای آینده روشنی است، اما بهترین روش چند کاره و دوست‌دار محیط براساس مخلوط مذاب مستقیم پلیمر با خاک رس اصلاح شده است [۱۶-۱۴]. در این مقاله، اثر سازگارکننده‌ها و خاک رس‌های اصلاح شده گوناگون روی ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلی پروپیلن - خاک رس تهیه شده با روش مخلوط مذاب توسط پژوهش‌گران مختلف، بررسی شده و سپس نتیجه‌های به‌دست آمده از این بررسی‌ها با نتیجه‌های به‌دست آمده از نانوکامپوزیت پلی پروپیلن - خاک رس تهیه شده از کلویی سایت 15A (cloisite 15A) و اولیگومر PP-g-MA در این کار پژوهشی، مورد مقایسه قرار گرفته‌اند.

بررسی اثر سازگارکننده‌ها و خاک رس‌های اصلاح شده

آنالیز ویژگی‌های مکانیکی اطلاعات مفیدی در مورد اثر سازگارکننده‌ها و نانوکلی و روش فرایندی می‌دهد. به‌طور کلی

جدول ۱- ویژگی‌های کلونی سایت 15A.

| شرکت | X ray $d_{001}(A)$ | چگالی ویژه (g/cc) | درصد رطوبت | غلظت اصلاح کننده | اصلاح کننده آلی |
|---------------|--------------------|-------------------|------------|---------------------|-----------------|
| Southern(USA) | ۳۱٫۵ | ۱٫۶۶ | <۲٪ | ۱۲۵ meq / ۱۰۰g clay | ۲M۲HT |

جدول ۲- ترکیب درصدهای نمونه‌های تهیه شده.

| نمونه | درصد وزنی پلی پروپیلن | درصد وزنی PP-g-MA | درصد وزنی کلونی سایت 15A |
|-------|-----------------------|-------------------|--------------------------|
| PP۱ | ۸۵ | ۱۵ | ۰ |
| PP۲ | ۸۲ | ۱۵ | ۳ |
| PP۳ | ۸۰ | ۱۵ | ۵ |
| PP۴ | ۷۸ | ۱۵ | ۷ |
| PP۵ | ۹۵ | ۰ | ۵ |

جدول ۳- ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده.

| مدول یانگ (MPa) | مقاومت کششی (MPa) | درصد کلونی سایت 15A | درصد اولیگومر | درصد پلی پروپیلن |
|-----------------|-------------------|---------------------|---------------|------------------|
| ۱۳۶۰ | ۳۴ | ۰ | ۱۵ | ۸۵ |
| ۱۳۵۰ | ۳۳٫۹۲۲ | ۳ | ۱۵ | ۸۲ |
| ۱۳۶۹ | ۳۱٫۶۴۵ | ۵ | ۱۵ | ۸۰ |
| ۱۵۰۵ | ۳۱٫۶۹۲ | ۷ | ۱۵ | ۷۸ |

ویژگی‌های آزمایش‌ها

برای بررسی ساختار نانوکامپوزیت و چگونگی توزیع زنجیرهای پلیمر مابین لایه‌های سیلیکاتی از روش پراش اشعه ایکس استفاده شده است. آزمایش XRD بر حسب 2θ در زاویه بین ۱ تا ۱۰ درجه با استفاده از دستگاه فیلیپس با پرتو $Cu K\alpha$ و ولتاژ ۴۰ کیلو ولت و ۴۰ میلی آمپر انجام شده است. دستگاه میکروسکوپ الکترونی اسکنی استفاده شده در این پروژه فیلیپس، مدل ایکس ال سی می‌باشد.

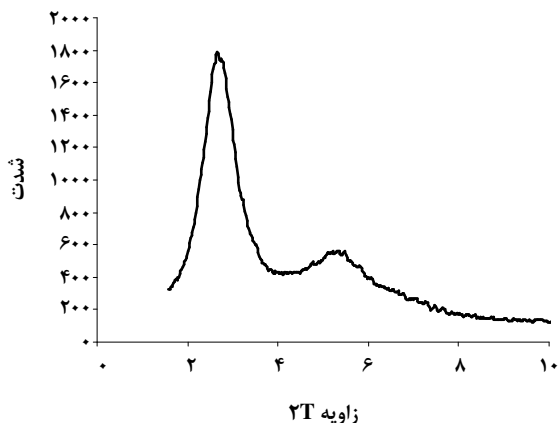
ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت‌های به دست آمده، مانند مقاومت کششی و مدول یانگ بر طبق استاندارد ASTM D638 با اینسترون مدل ۴۴۱۱ اندازه‌گیری شده است. اندازه‌گیری برای هر نمونه سه بار تکرار شده و مقادیر گزارش شده میانگین آنها می‌باشد. تجزیه ترموگراویمتری (TGA) برای بررسی رفتار حرارتی و تعیین پایداری حرارتی پلیمرها مورد استفاده قرار می‌گیرد. این آزمایش به دو صورت هم‌دما و ناهم‌دما انجام می‌شود. در این پژوهش برای بررسی پایداری حرارتی نمونه‌های تهیه شده از آزمون ترموگراویمتری ناهم‌دما در جو آرگون در دستگاه TG131 استفاده شده است.

تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی پروپیلن - خاک رس

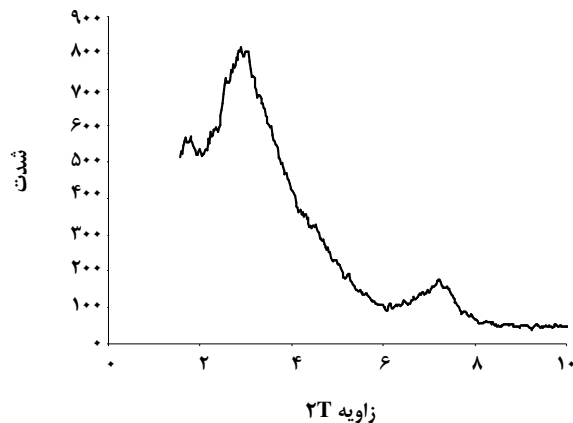
همه نمونه‌ها با استفاده از روش مخلوط مذاب مستقیم پلی پروپیلن (P10800) با درصدهای وزنی مختلف خاک رس اصلاح شده شیمیایی (C15A) و اولیگومر PP-g-MA در یک برابندر میکسر در شرایط عملیاتی (دما ۱۷۵ درجه سانتیگراد و ۷۰ rpm و مدت زمان ۱۰ دقیقه) تهیه شده‌اند، به این ترتیب که مقادیر معینی از پلی پروپیلن و PP-g-MA و خاک رس اصلاح شده (درصد وزنی‌ها در جدول ۲ و ۳ داده شده است) به طور هم‌زمان وارد محفظه برابندر میکسر شده، بعد از ۱۰ دقیقه مخلوط کردن، مخلوط به دست آمده از بیرون آورده شده و در دمای اتاق سرد می‌شود. پس از آن، نمونه برای اینکه به شکل قالب درآورده شود در پنج مرحله پرس می‌شود: مرحله اول پیش گرمایش در دمای ۱۵۵ درجه سانتیگراد به مدت ۴ دقیقه می‌باشد، مرحله دوم پرس به مدت ۵۰ ثانیه با فشار ۵ بار، مرحله سوم پرس به مدت ۸۰ ثانیه با فشار ۱۰ بار، مرحله چهارم پرس به مدت ۱۰۰ ثانیه با فشار ۲۰ بار و مرحله آخر پرس به مدت ۱۰۰ ثانیه با فشار ۲۵ بار می‌باشد.

جدول ۴- داده‌های دمای ده درصد تخریب نمونه‌ها.

| نمونه | PP۱ | PP۲ | PP۳ | PP۴ | PP۵ |
|-----------------------|-----|-----|-----|-------|-----|
| T _{0.1} (°C) | ۴۲۰ | ۴۴۲ | ۴۳۳ | ۴۳۴,۵ | ۴۳۳ |



شکل ۳- الگوی XRD نانوکامپوزیت با پنج درصد خاک رس.



شکل ۲- الگوی XRD کلونی سایت 15A.

در این آزمایش‌ها نمونه‌ها از دمای ۱۵ °C تا دمای ۶۰۰ °C گرما داده شده‌اند و در این بازه، میزان کاهش جرم نمونه با افزایش دما ارزیابی شده است. سرعت بالا رفتن دما، ۲۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه بوده است. آزمایش مقاومت به جذب حلال نانوکامپوزیت‌های پلی پروپیلن - خاک رس به شرح زیر انجام شده است: نمونه‌های با اندازه و شکل همانند (۲×۱۰×۲) میلی‌متر مکعب داخل بشر دارای تولوئن خالص انداخته شده و به مدت ۴۳ ساعت در دمای اتاق (حدود ۲۵ درجه سانتیگراد) در آن مانده است. درصد تغییر جرم نمونه‌ها که نشانگر میزان جذب حلال توسط نمونه‌ها می‌باشد با استفاده از معادله (۱) زیر محاسبه شده است:

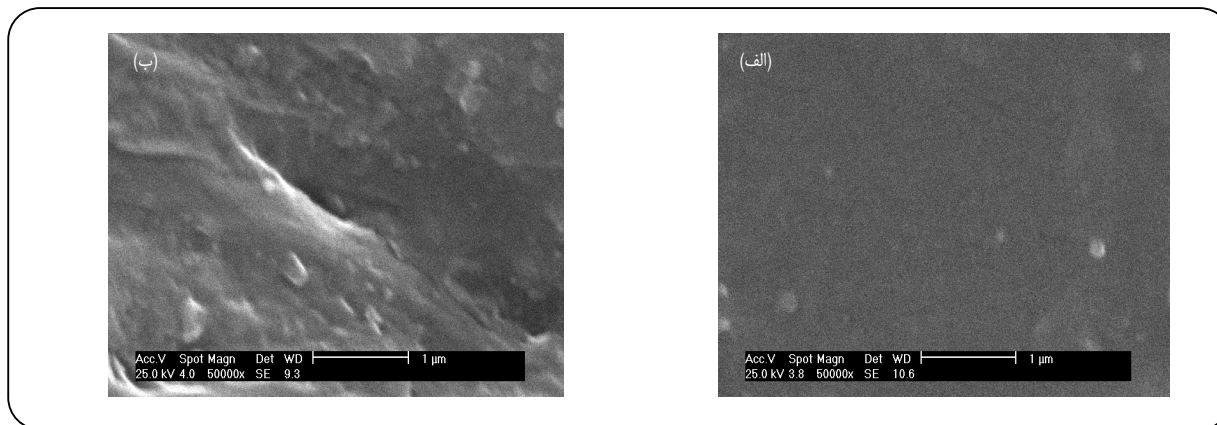
درصد تغییر جرمی
$$(1) \quad \frac{(M-M_0)}{M_0} \times 100 =$$

که M_0 نمایانگر وزن خشک نمونه‌ها و M وزن نمون‌ها بعد از ۴۳ ساعت ماندن در حلال می‌باشد.

ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت‌های به دست آمده، مانند مقاومت کششی و مدول یانگ اندازه گیری شده و نتیجه‌ها در جدول ۹ داده شده است. همانطور که از جدول ۳ مشاهده می‌شود مقاومت کششی کاهش ۶۷۸۸ درصدی تا مقدار خاک رس

ویژگی‌های مکانیکی

نتیجه‌ها و بحث
ساختار نانوکامپوزیت
الگوهای XRD کلونی سایت (C15A) و نانوکامپوزیت با پنج درصد وزنی خاک رس و ۱۵ درصد وزنی PP-g-MA به ترتیب



شکل ۴- تصویرهای SEM، (الف) PP3 و (ب) PP5.

بررسی مقاومت به جذب حلال

پایداری در مقابل حلال یکی از پارامترهای مهم در تهیه نانوکامپوزیت‌ها می‌باشد. برای بررسی پایداری نانوکامپوزیت‌های پلی پروپیلن - خاک رس در مقابل حلال‌های شیمیایی آزمایش مقاومت به جذب تولوئن (پلی پروپیلن در تولوئن غیرقابل حل و متورم شونده است) انجام گرفته است. همانطور که شکل ۶ نشان می‌دهد با افزایش مقدر خاک رس، میزان جذب تولوئن در نانوکامپوزیت افزایش داشته است که این به دلیل خاصیت حلال دوستی خاک رس می‌باشد.

نتیجه گیری

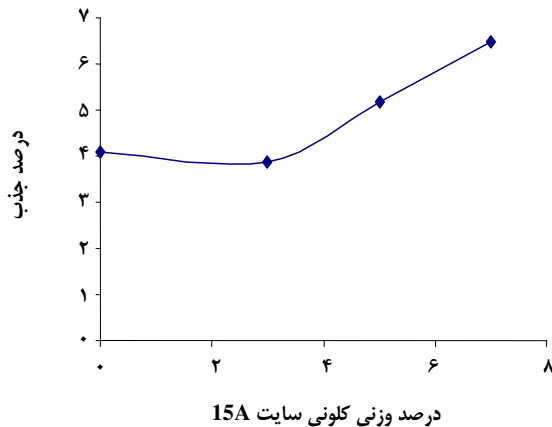
در این مقاله، نانوکامپوزیت‌های پلی پروپیلن - خاک رس گوناگون به دست آمده با روش مخلوط مذاب با استفاده از سازگارکننده‌ها و خاک رس‌های اصلاح شده متفاوت توسط پژوهش‌گران گوناگون، بررسی شده و ویژگی‌های مکانیکی آنها مورد مطالعه قرار گرفته است. به طور کلی نتیجه‌های به دست آمده به صورت زیر می‌باشد:

- به طور کلی MA و GMA دارای سازگارکنندگی بهتری نسبت به AA می‌باشند و مدول یانگ و مقاومت ضربه‌ای و مقاومت کششی را افزایش می‌دهند اگرچه در خواص انعطافی کاهش شدیدی نشان می‌دهند [۱۷].
- نانوکامپوزیت‌های حاوی خاک رس C20A، مدول و مقاومت کششی بالاتری دارند [۱۷].
- ساختار نانوکامپوزیت‌های پلی پروپیلن - خاک رس تهیه شده با خاک رس C15A و اولیگومر PP-g-MA، اینترکلیت بوده

هفت درصد از خود نشان می‌دهد که این نشانگر آن است که مجموع خاک رس اصلاح شده شیمیایی C15A و اولیگومر PP-g-MA اثر شکل‌پذیری (نرمی) روی پلیمرها دارد، در صورتی که مدول یانگ افزایش می‌یابد. افزایش مدول یانگ به دلیل اثر سازگارکنندگی PP-g-MA می‌باشد، به عبارت دیگر با افزایش خاک رس، تمایل به تشکیل پیوند آمیدی بین گروه‌های آمونیم هسته دوست خاک رس و گروه‌های MA و واکنش حلقه باز MA افزایش می‌کنند. روند تغییرهای در مقاومت کششی و مدول یانگ در این پژوهش روند تغییرها مقاومت کششی و مدول یانگ نانوکامپوزیت‌های سنتز شده با خاک رس اصلاح شده اولیگومری است.

نتیجه‌های آزمون ترموگراویمتری (TGA)

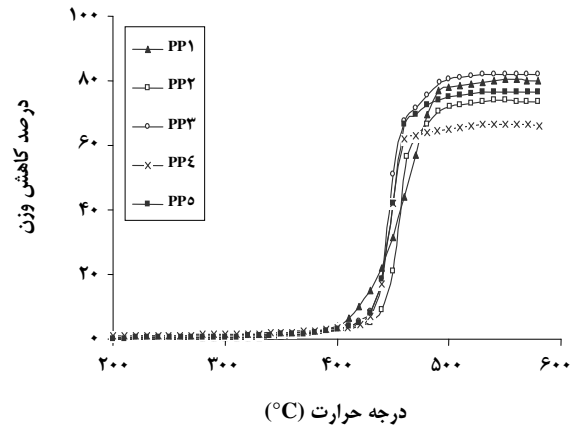
نتیجه‌های به دست آمده از این آزمون به صورت منحنی‌های ترموگراویمتری در شکل ۵ نشان داده شده است و دمای ده درصد تخریب نمونه‌ها (T_{0.1}) که معیاری برای بررسی پایداری حرارتی نمونه‌ها می‌باشد نیز در جدول ۴ آورده شده است. همانگونه که در شکل ۵ و جدول ۴ دیده می‌شود با افزایش درصد وزنی خاک رس اصلاح شده پایداری حرارتی نانوکامپوزیت‌های پلی پروپیلن - خاک رس اصلاح شده نسبت به پلی پروپیلن افزایش می‌یابد مثلاً در نانوکامپوزیت‌های با ۳، ۵ و ۷ درصد وزنی خاک رس اصلاح شده دمای ده درصد تخریب، به ترتیب ۲۲ و ۱۳ و ۱۴/۵ درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد. ساختار لایه‌ای نانوکامپوزیتی در واقع سرعت انتقال مواد فرار از فاز جامد به فاز گاز را کاهش می‌دهد و به این دلیل سرعت تخریب حرارتی کند می‌شود.



شکل ۶ - درصد جذب تولوئن نانوکامپوزیت پلی پروپیلن - خاک رس بر حسب درصد وزنی خاک رس.

- ازدیاد طول در نقطه شکست به آن اندازه که با خاک رس اصلاح شده آلی کاهش پیدا می‌کند، با خاک رس اصلاح شده اولیگومری افت پیدا نمی‌کند [۲۰ - ۱۸].
- با افزایش درصد وزنی خاک رس اصلاح شده پایداری حرارتی نانوکامپوزیت‌های پلی پروپیلن - خاک رس اصلاح شده نسبت به پلی پروپیلن افزایش می‌یابد.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۱۰/۲۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۳/۲



شکل ۵ - منحنی‌های TGA نانوکامپوزیت‌های پلی پروپیلن - خاک رس تهیه شده.

- و در آنها مقاومت کششی کاهش یافته، درحالی که مدول یانگ افزایش می‌یابد.
- در نانوکامپوزیت‌های پلی پروپیلن - خاک رس تهیه شده با خاک رس C15A و اولیگومر PP-g-MA، مقاومت به جذب حلال با افزایش میزان خاک رس، کاهش می‌یابد.
 - در نانوکامپوزیت‌های پلی پروپیلن - خاک رس سنتز شده با خاک رس اصلاح شده اولیگومری، مقاومت کششی در مقایسه با پلیمرهای اولیه کاهش یافته در حالی که مدول یانگ افزایش می‌یابد.

مراجع

- [1] Tang Y., Hu Y., Feng Sh., Gui Z., Preparation of Polypropylene/Clay Nanocomposites by Melt Intercalation from Pristine Montmorillonite, *Polym. Adv. Technol*, **14**, p. 733 (2003).
- [2] Usuki A., Kawasumi M., Kojima Y., Okada A., Kurachi T., Kamigaito O.J., Preparation and Proper Ties of Polypropylene/Clay Nanocomposites, *Mater Res*, **8**, p. 1174 (1993).
- [3] Ma J., Qi Z., Hu Y., Synthesis and Characterization of Polypropylene/Clay Nanocomposites, *Chinese Academy of Science*, **14**, p. 222 (2001).
- [4] Qin H., Zhang S., Zhao C., Polymer Hybrids and Nanocomposites, *J. Polym*, **46**, p. 8386 (2005).
- [5] Zhang Y.Q., Hee-Lee J., Polypropylene Clay Nanocomposites Prepared by in Situ Grafting-Intercalating in Melt, *Composite Science*, **64**, p. 1383 (2004).
- [6] Jafari Nejad Sh., Ahmadi S.J., Abolghasemi H., Mohaddespour A., Thermal Stability, Mechanical Properties and Solvent Resistance of PP/Clay Nanocomposites Prepared by Melt Blending, *Journal of Applied Sciences*, **7**, p. 2480 (2007).

- [7] A Mohaddespour A, Ahmadi S.J., Abolghasemi H., Jafarnejad Sh., The Investigation of Mechanical, Thermal and Chemical Properties of HDPE/PEG/OMT Nanocomposites, *Journal of Applied Sciences*, **7**, p. 2591 (2007).
- [8] Jafari Nejad Sh., Ahmadi S.J., Abolghasemi H., Mohaddespour A., Influence of Electron Beam Irradiation on PP/Clay Nanocomposites Prepared by Melt Blending, *E-Polymers Journal*, **126**, p.1 (2007).
- [9] Mohaddespour A, Ahmadi S.J., Abolghasemi H., Jafarnejad Sh., Thermal Stability, Mechanical and Adsorption Resistant Properties of HDPE/PEG/Clay Nanocomposites on Exposure to Electron Beam, *E-Polymers Journal*, **084**, p.1 (2008).
- [10] Ahmadi S.J., Huang Y.D., Li W., Synthesis Routes, Properties and Future Application of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites, *Journal of Material Science*, **39**, p.1919 (2004).
- [11] Kato M., Usuki A., Okada A., Synthesis of Polypropylene Oligomer-Clay Intercalation Compounds, *J Appl Polym Sci.*, **66**, p.1781 (1997).
- [12] Hasegawa N., Kawasumi M., Kato M., Usuki A., Okada A., Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids Using a Maleic Anhydride-Modified Polypropylene Oligomer, *J Appl Polym Sci.*, **67**, p.87 (1998).
- [13] Zhang Y.Q., Hee Lee J., M.Rhee J., Y.Rhee K., Polypropylene Clay Nanocomposites Prepared by in Situ Grafting-Intercalating in Melt, *Composite Science and Technology*, **64**, p. 1383 (2004).
- [14] Ma J., Qi Z., Hu Y., Synthesis and Characterization of Polypropylene/Clay Nanocomposites, *J Appl Polym Sci*, **82**, p. 3611 (2001).
- [15] Rong J., Li H., Jing Z., Hong X., Novel Organic/Inorganic Nanocomposite of Polyethylene.1.Preparation via in Situ Polymerization Approach, *J Appl Polym Sci.*, **82**, p.182937 (2001).
- [16] Heinemann J., Reichert P., Thomann R., Mulhaupt R., Polyolefin Nanocomposites formed by Melt Compounding and Transition Metal Catalyzed Ethane Homo and Copolymerization in the Presence of Layered Silicates, *Macromol Rapid Commun*, **20**, p. 423 (1999).
- [17] Quintanilla M.L., Ramos de valle L.F., Effect of Some Compatibilizing Agents on Clay Dispersion of Polypropylene-Clay Nanocomposite, *J Appl Polym Sci*, **100**, p. 4748 (2006).
- [18] Zhang J., D.Jiang D., Wilkie C.A., Polyethylene and Polypropylene Nanocomposites Based on a Three Component Oligomerically-Modified Clay, *Polym Deg and Stab*, **91**, p. 641 (2006).
- [19] Zhang J., Jiang D.D., Wilkie C.A., Polyethylene and Polypropylene Nanocomposites Based Upon an Oligomeically Modified Clay, *Thermo Acta.*, **430**, p.107 (2005).
- [20] Zhang J., Jiang D.D., Wilkie C.A., Thermal and Flame Properties of Polyethylene and Polypropylene Nanocomposites on an Oligomerically-Modified Clay, *Polym Deg and Stab*, **91**, p. 298 (2006).