

## نانوکامپوزیت پلی پروپیلنی بر پایه نانورس و پلیمر پرشاخه پلی استر آمیدی: تهیه و بررسی ویژگی‌ها

مرتضی گنجایی ساری<sup>۱</sup>، محمد شهبازی<sup>۲</sup>، امیرسعید پاکدل<sup>۳</sup>

۱- استادیار، گروه پژوهشی نانوفناوری رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- دانشجوی دکتری، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- مربی، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۲/۱۲/۲۰

تاریخ پذیرش: ۹۲/۸/۱

تاریخ دریافت: ۹۲/۳/۲۲

### چکیده

پلی پروپیلن یک پلیمر گرمانرم است که از پوشش‌پذیری مناسبی برخوردار نیست. برخی از ویژگی‌های ذاتی آن مانند آبگریزی، ساختار غیرقطبی، بلورینگی و نظم فضایی بالا چسبندگی بر روی پلی پروپیلن را دشوار می‌کنند. در این مطالعه برای حل این مشکل مسیری طراحی شد تا از نانو ذرات آلی پلیمرهای پرشاخه بر پایه استر آمید و نانوذرات معدنی رس برای اصلاح پلی پروپیلن استفاده شود. پلیمرهای پرشاخه با داشتن ساختار کروی مایسلی پوسته- هسته‌ای که به صورت کووالانسی به یکدیگر پیوند خورده‌اند، می‌توانند به عنوان ذراتی مناسب برای پخش کردن نانو رس در آلیاژهای پلیمری عمل کنند. نمونه‌های به دست آمده، با آزمون‌های مختلفی جهت ارزیابی اصلاح و اثر آن بر روی ویژگی‌های مختلف فیزیکی، مکانیکی و ساختاری پلی پروپیلن، بررسی و مطالعه شدند. آزمون‌های گرمایی، ریخت‌شناسی و جریان‌شناسی مشخص کردند که ساختارهای متفاوت با آرایش میان لایه‌ای و ورقه ورقه شده تشکیل شده‌اند. آزمون‌های مکانیکی از مفید بودن فرآیند اصلاح بر روی این خواص حکایت داشتند. در نهایت اندازه‌گیری زاویه تماس مشخص کرد که در نمونه‌های حاوی نانوذرات معدنی و آلی ویژگی پوشش‌پذیری ارتقاء پیدا کرده است.

واژه‌های کلیدی: پلی پروپیلن، نانو رس، پلیمر پرشاخه، نانوکامپوزیت، پوشش‌پذیر.

## Polypropylene Nanocomposite Based on Nanoclay and Polyester-Amide Hyperbranched Polymer: Development and Characteristics Investigation

M. Ganjaee Sari<sup>\*1</sup>, M. Shahbazi<sup>2</sup>, A. Pakdel<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Nanomaterials and Nanocoatings, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16688-14811, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Organic Dyes and Pigments, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16688-4811, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Department of Resin and Additives, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16688-14811, Tehran, Iran

Received: 12-06-2013

Accepted: 23-10-2013

Available online: 11-03-2014

### Abstract

Polypropylene is a thermoplastic polymer which is not a paintable polymer. Some intrinsic characteristics such as hydrophobicity, non polar structure, high crystallinity and steric orderness make it difficult for a polymeric coating to adhere on the polypropylene surface. To overcome such disadvantage, a rout was designed in which nano organic particles based on polyesteramide and nano inorganic particles (nanoclay) were used to modify polypropylene. Dendritic polymers possess a micellar core-shell spherical structure that are covalently bonded together and are able to be used as dispersing agent for nanoclay in polymeric matrices. The obtained samples underwent various experiments to assess the modification process and its effect on the physical, mechanical and structural properties. Thermal, morphological and rheometrical experiments revealed that different structures with intercalate and exfoliated order have been obtained. Mechanical tests also declared that the modification process has been useful. Finally measurements of contact angle cleared that in samples containing inorganic and organic nano particles, paintability has been improved. *J. Color Sci. Tech.* 7(2014), 347-364©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Polypropylene, Nanoclay, Hyperbranched polymer, Nanocomposite, Paintable.

## ۱- مقدمه

یکدیگر پیوند خورده‌اند و بسیار پایدار می‌باشند، آنها را به عنوان ذراتی که توانایی پخش کردن مولکول‌های مختلف را در محلول‌ها و پلیمرهایی با طبیعت متفاوت از خود آن مولکول‌ها، مطرح می‌کند [۹]. این پلیمرها می‌توانند با پیوند خوردن گروه‌های آبریز بر روی سطح خود اصلاح شوند و در نتیجه خواص مایسلی آنها دستکاری شود. از طرف دیگر از آنجایی که همه پلیمرهای درختی تعداد فراوانی گروه‌های فعال در روی سطح یا درون ساختار خود دارند، انجام واکنش‌های اصلاحی بیشتر را نیز امکان‌پذیر می‌کنند [۱۰]. به این ترتیب از آنها می‌توان به عنوان کاندیداهایی برای سازگارکنندگی دو فاز ناسازگار مانند پلی‌پروپیلن و ذرات نانو رس نام برد. چرا که از طرفی توانایی برهم‌کنش با فاز ناپیوسته و آبدوست نانو رس را دارند و از طرف دیگر توانایی امتزاج با فاز پیوسته آبریز [۱۷-۱۱]. از همه مهم‌تر اینکه این پلیمرها توانایی کاستن از گرانش پلیمرهای خطی را نیز دارا هستند [۱۹، ۱۸]. ذرات خاک رس عموماً سیلیکات آبدار آلومینیم هستند که ساختار لایه‌ای دارند و اندازه آنها بسیار کوچک است. برای مثال می‌توان به مونت‌موریلونیت<sup>۱</sup> اشاره کرد که اغلب با مواد آلی به منظور آبریز شدن اصلاح می‌شوند و توانایی دارند در بستر پلیمری پخش شوند. ذرات مهم خاک رس عبارتند از کائولینت‌ها، ایلیت‌ها، بنتونیت‌ها، کلوریت‌ها و مونت‌موریلونیت. تولید نانوکامپوزیت‌ها به ویژه آنها که بر پایه نانو رس می‌باشند در دهه‌های اخیر از اقبال خوبی برخوردار شده‌اند [۲۹-۲۰]. ویژگی‌های مکانیکی پلیمرهایی مانند پلی‌الفین‌ها در این ساختارهای نانو کامپوزیتی بهبود می‌یابد هر چند تولید آنها با چالش‌های فرآیندی مانند عدم دستیابی به پراکنش کافی و مناسب، بالا رفتن گرانش کامپوزیت، شکننده شدن محصول نهایی و غیره همراه است. در این مطالعه با رویکردی نوین، از ویژگی‌های ذاتی پلیمرهای درختی پرشاخه بهره برده شد تا بتوان چالش‌های فرا رو در تولید نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن-نانو رس از جمله پخش نامناسب نانو رس در فاز پیوسته، پایین آمدن چقرمگی و بالا بودن گرانش نانو کامپوزیت هنگام فرآیند از میان برداشته شوند و همچنین انرژی سطحی پلی‌پروپیلن و در نتیجه پوشش‌پذیری آن بهبود یابد.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

گرانول‌های پلی‌پروپیلن مورد استفاده در این مطالعه از شرکت پتروشیمی اراک خریداری شدند. این نوع از پلی‌پروپیلن تحت نام تجاری V30S از جریان‌پذیری مناسبی برخوردار است. جدول ۱ برخی از ویژگی‌های مهم این پلیمر را ارائه می‌دهد.

پلی‌پروپیلن یک پلیمر گرمانرم است و کاربردهای گسترده‌ای دارد. این به دلیل ویژگی‌های مطلوب و برجسته فیزیکی، مکانیکی و گرمایی است [۱]. پلی‌پروپیلن مجموعه‌ای از خواص مفید و مناسب را مانند سختی نسبی بالا، نقطه ذوب بالا، مقاومت کششی بالا، چگالی پایین، مقاومت خوب در برابر ضربه، فرآیندپذیری مناسب، جذب آب بسیار کم، خواص آنتی‌استاتیک خوب، دسترسی آسان، قیمت پایین و مقاومت عالی در برابر مواد شیمیایی دارد [۴-۲]. پلی‌پروپیلن در کنار ویژگی‌های مطلوب ذکر شده، ویژگی‌های نامطلوبی نیز دارد. از جمله آنها می‌توان به پوشش‌پذیری ضعیف آنها اشاره کرد. به این معنا که پوشش‌های خارجی بر روی قطعاتی که از این پلیمر ساخته شده‌اند، به خوبی نمی‌چسبند. این ضعف به دلیل خاصیت ذاتی این پلیمر است. پلی‌پروپیلن هیچ گروه فعال و قطبی در زنجیره‌های خود ندارد. به این ترتیب توانایی برهم‌کنش با مولکول‌های مواد دیگر را ندارد. به همین دلیل پیوندهای لازم که چسبندگی را ایجاد می‌کنند، در سطح مشترک بین پلی‌پروپیلن و پوشش تشکیل نمی‌شود. اگر بتوان این مشکل را برطرف نمود آنگاه پلی‌پروپیلن اصلاح شده با توجه به قیمت پایین‌تر آن نسبت به پلاستیک‌های مهندسی از قبیل ABS، قابلیت کاربرد در صنایع مختلف را به ویژه صنایع خودروسازی و برای ساخت قطعاتی مانند سپر، قاپاق و قطعات پلاستیکی داخل موتور پیدا خواهد نمود. برای برطرف کردن این مشکل رویکردهای مختلفی وجود دارد که از جمله آنها می‌توان به اصلاح شیمیایی و اصلاح فیزیکی این پلیمر اشاره کرد. اصلاح شیمیایی با تغییراتی که در ساختار زنجیره‌های این پلیمر ایجاد می‌کند، گروه‌های قطبی و فعال را وارد ساختار می‌کند. استفاده از مونومرهای فعال و کوپلیمریزاسیون پروپیلن با آنها، مثالی از این اصلاح است. اصلاح فیزیکی پلی‌پروپیلن شامل چند رویکرد می‌شود که می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۸-۵]:

۱. آمیزه‌سازی در حالت مذاب با پلیمرها و کوپلیمرهای دیگر  
۲. وارد ساختن فلزات

۳. آمیزه‌سازی با افزودنی‌های معدنی مانند نانو رس و نانو سیلیکا

۴. آمیزه‌سازی با افزودنی‌های آلی مانند پلیمرهای درختی نانوساختار طی اصلاح فیزیکی، مواد وارد شده در بستر پلی‌پروپیلن گروه‌های فعال و قطبی مورد نیاز را در بستر پلیمر فراهم می‌کنند. این فرآیند باعث ایجاد تغییرات در ویژگی‌های ذاتی پلی‌پروپیلن می‌شود که به ویژه می‌توان به بهبود ویژگی‌های سطحی اشاره کرد. همچنین ویژگی‌های فیزیکی- مکانیکی نیز دستخوش تغییر و در برخی موارد حتی بهبود نیز می‌شوند. در این مطالعه دو روش اصلاح به صورت هم‌زمان مدنظر قرار گرفته است. آمیزه‌سازی با پلیمرهای درختی نانوساختار و آمیزه‌سازی با نانو رس. پلیمرهای درختی با دارا بودن ساختارهای کروی مایسلی و هسته- پوسته که به صورت کووالانس به

1- Montmorillonite

پس از این با نام PM شناخته می شود. این پلیمر در دسته بندی مقدار مالئینه شدن، در رده بسیار بالا قرار می گیرد. مقدار کمی پیوندزنی<sup>۲</sup> در برگه اطلاعات فنی شرکت وجود ندارد اما طبق US Patent 7138454 مقدار آن ۱,۴٪ می باشد. جدول ۳ برخی از ویژگی های مهم این ماده را نشان می دهد.

جدول ۲: برخی از ویژگی های پلیمر پرشاخه مورد استفاده.

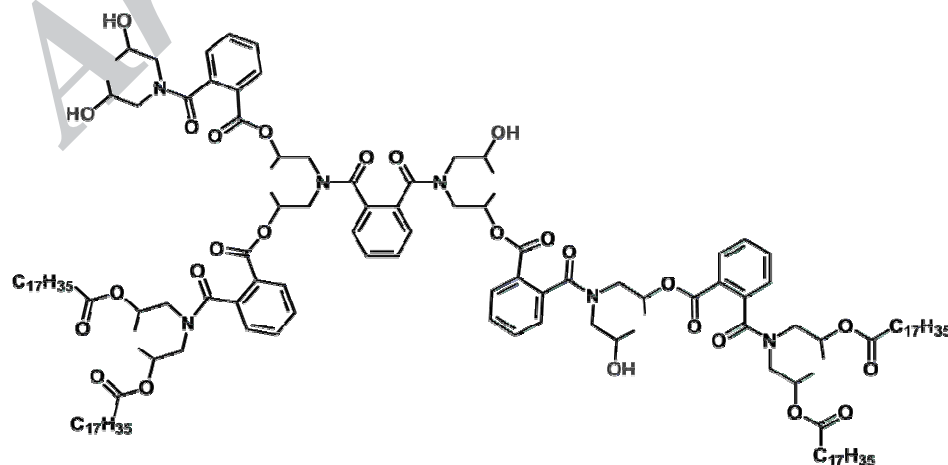
ویژگی	واحد	PS2550
جرم مولکولی	(kg/mol) × 10 <sup>3</sup>	۲۵۰۰
پایداری گرمایی	°C	۲۰۰
تعداد گروه های هیدروکسیل انتهایی	-	۴
تعداد گروه های استنارات انتهایی	-	۴
دمای ذوب	°C	۵۷

جدول ۳: برخی از ویژگی های پلی پروپیلن مالئینه شده.

ویژگی	روش اندازه گیری	مقدار
شاخص جریان پذیری در دمای ۱۹۰ °C و وزنه ۲,۱۶ Kg	ASTM D1238 – ISO 1133	450 × 10 <sup>-3</sup> kg/10 min
شاخص جریان پذیری در دمای ۱۶۰ °C و وزنه ۰,۳۲۵ Kg	ASTM D1238 – ISO 1133	21.3 × 10 <sup>-3</sup> kg/10 min
دمای ذوب	ASTM D3418 – ISO 3146	۱۳۶ °C (۲۷۷ °F)

1- Flexural modulus

2- Grafting



شکل ۱: ساختار شیمیایی پلیمر پرشاخه PS2550.

جدول ۱: برخی از ویژگی های پلی پروپیلن.

ویژگی	روش آزمون (ASTM)	واحد	مقدار
شاخص جریان پذیری (MFR) در دمای ۲۳۰ °C با وزنه ۲,۱۶ کیلوگرم	D1238/L	gr/10min	۱۸
مدول خمیدگی <sup>۱</sup>	D790	MPa	۱۵۵۰
ضربه Izod در حالت Notched در دمای ۲۳ °C	D256	J/m	۳۰
تنش در نقطه تسلیم	D638	MPa	۳۳
کرنش در نقطه تسلیم	D638	%	۱۲
نقطه نرمی Vica با نیروی ۱۰ نیوتن	D1525	°C	۱۵۴
HDT (0.46 N/mm <sup>2</sup> )	D648	°C	۹۵
سختی Rockwell	D785	R. Scale	۱۰۲
ماندگاری در آون در دمای ۱۵۰ °C	D3012	Hours	۱۲۰

از پلیمر درختی بر پایه پلی استر- آمید به عنوان اصلاح کننده درختی پرشاخه استفاده شد. این پلیمر پرشاخه علاوه بر گروه های هیدروکسیل دارای گروه های آگریز استنارات نیز می باشد. نام تجاری این پلیمر PS2550 است که پس از این با عبارت PS شناخته می شود. این پلیمر با همکاری شرکت DSM هلند تهیه گردید. شکل ۱ و جدول ۲ به ترتیب ساختار و برخی از ویژگی های مهم این پلیمر پرشاخه را نشان می دهند.

پلی پروپیلن اصلاح شده با انیدرید مالئیک که به عنوان عامل واسطه جهت اصلاح سطحی و پیوند دهنده پلیمر پرشاخه به زنجیره های پلی پروپیلنی استفاده شد، از شرکت Du-Pont تهیه گردید. این پلیمر با عنوان تجاری DuPont TM Fusabond<sup>®</sup> P MD353D

پس‌ریزی، دیسپرسیون PS و C20 در زایلین، به محلول PP و PM اضافه گردید. فرآیند هم خوردن برای مدت ۳ ساعت ادامه داده شد. در نهایت محلول به دست آمده پس از تخلیه سرد و از حلال زایلین جدا گردید. محصول نهایی که دیگر شکل پودر را داراست در یک کوره خلاء برای مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به صورت کامل خشک گردید. در ادامه پودر به دست آمده برای انجام آزمون‌های مورد نیاز با استفاده از فرآیند پرس گرم در دمای ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد به فیلم‌هایی با ضخامت یک میلی‌متر تبدیل شد.

### آزمون‌ها

#### آزمون گرماسنجی DSC

این آزمون با استفاده از دستگاه PerkinElementer مدل Pyri 6 که به یک کامپیوتر متصل گردیده بود، انجام شد. با استفاده از جریان آرام نیتروژن، محیط آزمون خنثی گردید. برای از بین بردن تاریخچه گرمایی نمونه‌ها، ابتدا طی یک فرآیند گرمادهی با سرعت ۲۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، نمونه‌ها به صورت کامل ذوب گردیدند و سپس با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد سرد شدند. پس از از بین بردن تاریخچه گرمایی، نمونه‌ها با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد گرما داده شدند.

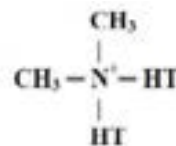
#### آزمون‌های ریخت‌شناسی

برای بررسی ساختار و نحوه پخش فازهای پراکنده در بستر پلی‌پروپیلن، مطالعات ریخت‌شناسی آنها انجام شد. این مطالعات با استفاده از روش میکروسکوپ روبشی الکترونی (SEM) صورت گرفت. برای این کار از میکروسکوپ الکترونی Philips XL30 استفاده گردید. نمونه‌ها با استفاده از یک فرآیند شیمیایی به مدت دو دقیقه در محلول پرمنگنات پتاسیم (۱۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک ۹۸٪، ۱ میلی‌لیتر آب و ۰٫۱۰۸ گرم KMnO<sub>4</sub>) زودده شدند [۱۹، ۱۸، ۸]. بدین ترتیب دامنه‌های متشکل از پلیمر پرشاخه از ساختار بستر خارج می‌شوند و جایگاه آنها در عکس‌های به دست آمده، اندازه و نحوه پخش را تعیین خواهند کرد.

#### آزمون‌های جریان شناسی

این اندازه‌گیری‌ها با استفاده از دستگاه RMS مدل MCR300 که با تجهیز US200/32 مجهز شده بود، انجام شد. این تجهیز یک اتاق گرمایی دارد که تنظیم دمای آزمون را با دقت بالا امکان‌پذیر می‌سازد. دما برابر ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد که در حقیقت همان دمای فرآیند بود در نظر گرفته شد. آزمون‌ها در مد دینامیکی (بسامد متغیر) با بسامد زاویه‌ای در محدوده ۰٫۱ تا ۱۰۰۰ معکوس ثانیه و کرنش ثابت ۱٪/ در ژنومتری دو صفحه موازی انجام شد. آزمون‌های اولیه نشان می‌داد

از نانو رس تولید شرکت Southern Clay Products/ Rockwood نام تجاری Cloisite 20A استفاده گردید. این نانو رس یک مونتموریلونیت طبیعی است که با استفاده از نمک آمونیوم چهارتایی اصلاح شده است. نمک مورد استفاده در اصلاح سطحی نانو رس تالوی هیدروژن‌دار شده است که نمایی از ساختار آن در شکل ۲ نمایش داده شده است.



شکل ۲: ساختار شیمیایی نمک آمونیوم که در آن HT تالوی هیدروژن‌دار شده است. (۵٪ C<sub>14</sub>، ~۳۰٪ C<sub>16</sub>، ~۶۵٪ C<sub>18</sub>).

غلظت نمک هنگام اصلاح ۹۵ میلی‌اکری والان بر ۱۰۰ گرم رس است. دانه‌بندی ذرات نانو رس در جدول ۴ نمایش داده شده است.

جدول ۴: دانه‌بندی ذرات نانو رس.

۱۰٪ کمتر از:	۵۰٪ کمتر از:	۹۰٪ کمتر از:
۲ میکرون	۶ میکرون	۱۳ میکرون

این دسته از نانو رس‌ها به دلیل اصلاح سطحی مناسبی که روی آنها انجام شده است برای کامپوزیت شدن با پلی‌اولفین‌ها از جمله پلی‌پروپیلن توصیه می‌شوند.

### ۲-۲- روش کار

#### آماده‌سازی نمونه‌ها

برای تهیه آلیاژها ۴ ماده متفاوت پلی‌پروپیلن (PP)، پلیمر پرشاخه (PS)، پلی‌پروپیلن مالئینه شده (PM) و نانو رس اصلاح شده (C20) وجود دارند. نمونه‌ها با توجه به درصد موجود از هر یک از این اجزاء در آلیاژ، نام‌گذاری شدند. برای مثال نمونه PP/PS/PM/C20 (90.1:3.3:3.3:3.3)، ۹۰ درصد وزنی پلی‌پروپیلن، ۳٫۳ درصد پلیمر پرشاخه، ۳٫۳ درصد پلی‌پروپیلن مالئینه شده و ۳٫۳ درصد نانو رس در آلیاژ خود دارد. گفتنی است حد بالایی PS، PM و C20، ۱۰ درصد وزنی می‌باشد. برای تهیه نمونه‌ها از روش حلالی استفاده گردید. به این صورت که ابتدا PS و C20 در زایلین خالص به ترتیب حل و پراکنده شدند. این دیسپرسیون برای مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه مخلوط‌کن فراصوتی (بسامد ۱ هرتز و توان ۵۰ وات) قرار گرفت. هم‌زمان PP و PM در زایلین جوشان در حال هم خوردن در یک فرآیند دارای پس‌ریزی<sup>۱</sup>، حل شدند. در ادامه و هم‌زمان با فرآیند

1- Reflux

فرآیند اصلاح بر روی این ساختارها، می تواند جهت شناخت بهتر عملکردی مفید باشد. یکی از روش هایی که این بررسی را امکان پذیر می سازد، استفاده از آزمون های گرماسنجی است. هر چند اطلاعات به دست آمده از این روش تابع متغیرهای زیادی است و می باید با استفاده از آزمون های تکمیلی مورد تایید قرار گیرد، اما این داده ها می توانند سرنخهای خوبی در چگونگی عملکرد نمونه ها و ویژگی های آنها از جمله ویژگی های فیزیکی - مکانیکی، فراهم نمایند. درجه بلورینگی<sup>۱</sup> مطمئناً اثر زیادی بر خواص مکانیکی دارد [۳]. شکل ۳ دیگرام های گرمایی نمونه های PP/C20/PM (95:5)، PP/C20/PM/PS (93.3:3.3:3.3) و PP/C20/PS (93.3:3.3:3.3) را نشان می دهد. با بررسی این نمودارها می توان اثر اجزاء مختلف بر رفتار گرمایی نمونه ها را مورد ارزیابی قرار داد. درجه بلورینگی بر مبنای گرمای ذوب  $207,1 \times 10^3$  ژول بر کیلوگرم برای پلی پروپیلن ۱۰٪ بلور محاسبه گردید [۳۱-۳۵]. پیک های تک قله ای مربوط به ذوب که در شکل مشخص است، نشان می دهد نمونه ها از همگونی و یکنواختی ای برخوردارند که پیک های ذوب مربوط به پلیمر پرشاخه و همچنین PM به صورت جداگانه در نمودارها دیده نمی شوند. دلایل متفاوتی را می توان بر این رفتار موثر دانست که از میان آنها می توان به مقدار اجزاء در کل نمونه، که کمتر یا حداکثر برابر ۱۰٪ وزنی بوده است، و اندازه دامنه های<sup>۳</sup> ایجاد شده اشاره کرد [۳۶-۳۸].

- 1- Degree of crystallinity
- 2- Heat of fusion
- 3- Domains

انتخاب این کرنش تضمین می کند که همه نمونه ها در محدوده ویسکوالاستیک خطی باقی خواهند ماند و ویژگی های اندازه گیری شده مستقل از برش اعمال شده خواهند بود.

### آزمون دینامیکی مکانیکی - گرمایی (DMTA)

فیلم های تهیه شده با استفاده از فرآیند پرس گرم، در ابعاد ۱ سانتی متر در ۴ سانتی متر تهیه گردیدند. آزمون با استفاده از دستگاه Netzsch Dynamic Mechanical Analyzer مدل 242 C انجام گرفت. نمونه ها در مد Single cantilever bending shearing و در بسامد ثابت ۱ هرتز مورد آزمون قرار گرفتند. کرنش در نظر گرفته شده در آزمون برابر ۳۰ میکرون و نرخ افزایش دما برابر ۳ درجه سانتی گراد بر دقیقه بود. محدوده دمایی مناسب برای انجام آزمون ها بین ۲۰- تا ۱۰۰ درجه سانتی گراد در نظر گرفته شد.

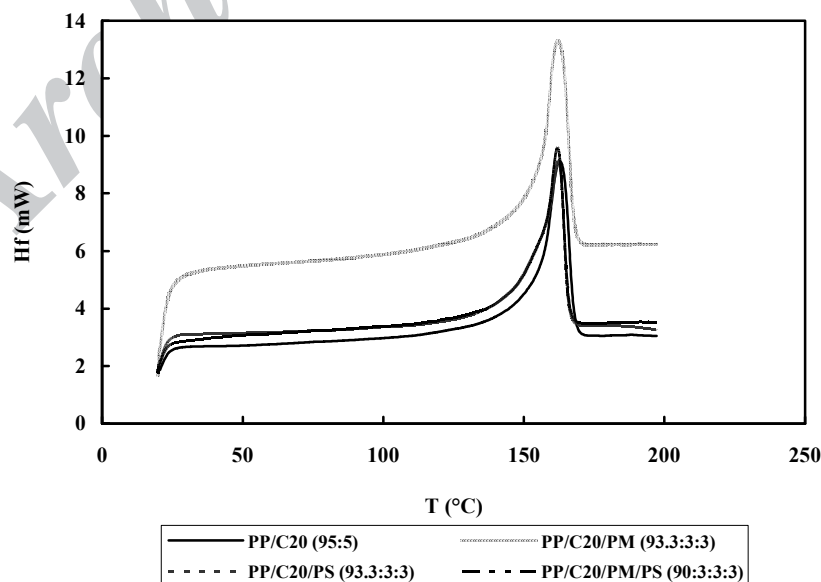
### آزمون اندازه گیری زاویه تماس

جهت بررسی ویژگی های سطحی نانوکامپوزیت های به دست آمده از روش اندازه گیری زاویه تماس استفاده گردید. برای اندازه گیری زاویه تماس و بررسی انرژی سطحی از روش فروبری بهره برده شد. مایع مورد استفاده آب بود. نمونه ها با ابعاد ۱ سانتی متر در ۲ سانتی متر انتخاب شده بودند.

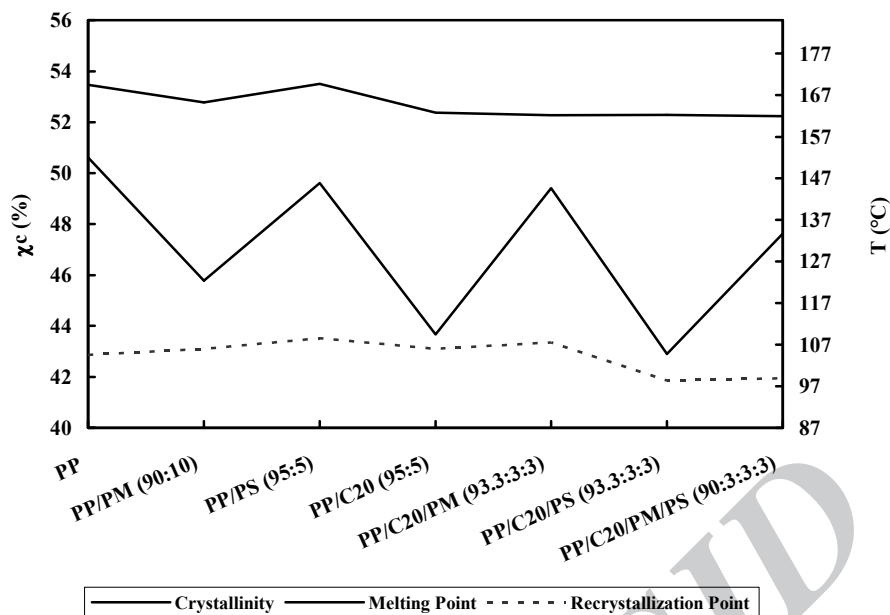
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- نتایج به دست آمده از آزمون DSC و بحث

بررسی ساختارهای بلوری نمونه های اصلاح شده و چگونگی اثرگذاری



شکل ۳: دیگرام های گرمایی نمونه های PP/C20/PM (93.3:3.3:3.3)، PP/C20/PS (93.3:3.3:3.3) و PP/C20/PM/PS (90.1:3.3:3.3:3.3).



شکل ۴: درجه بلورینگی، دمای ذوب و دمای بازبلورینگی نمونه‌های مختلف.

در مورد حضور توامان C20 و PM نیز برقرار است. این اتفاق تا حدی نشان می‌دهد که نحوه شکل‌گیری و اندازه فاز پراکنده در فاز پیوسته پلی‌پروپیلنی بر روی ترمودینامیک و سینتیک بلوری شدن تاثیرگذار است. از آنجا که حضور PM در کنار PS و C20 سازگاری این دو را با بستر بالا می‌برد، باعث می‌شود فاز پراکنده به صورت یکنواخت‌تر و کوچک‌تر تشکیل شود و این یعنی تاثیر کمتر فاز پراکنده بر کم شدن بلورینگی فاز پیوسته. این موضوع حتی زمانی که هر سه افزودنی در کنار یکدیگر حضور دارند نیز اتفاق می‌افتد. تنها استثناء در مورد نمونه PP/C20/PS (93.3:3.3:3.3) است که علیرغم انتظار، کاهش ۱۵٫۶ درصدی در بلورینگی نشان می‌دهد. انتظار این بود که PS به عنوان یک سازگارکننده در کنار صفحات نانو رس قرار گیرد و باعث پخش یکنواخت‌تر نانو رس در بستر بشود که در این صورت می‌بایست چنان کاهش چشمگیری در بلورینگی رخ نمی‌داد. در هر حال موارد گفته شده در بخش مطالعات ریخت‌شناسی با دقت بیشتری بررسی می‌شود تا بتوان به ارتباط معنادارتری بین ساختار بلوری و ریخت‌شناسی نمونه‌ها دست یافت.

### ۳-۲ نتایج به دست آمده از آزمون ریخت‌شناسی و بحث

شکل ۵ تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی برای نمونه‌های PP، PP/PS (90:10)، PP/PM (90:10) و PP/C20 (90:10) را نشان می‌دهد. نمونه پلی‌پروپیلن خالص هیچگونه جدایش فازی از خود نشان نمی‌دهد در حالی که برای نمونه‌های PP/PS (90:10)، PP/PM

برای مقایسه و درک بهتر از این نمودارها، مقادیر عددی آنها از قبیل دمای ذوب، دمای بازبلورینگی و درجه بلورینگی (مساحت زیر پیک)، استخراج و در شکل ۴ نمایش داده شده‌اند. همانگونه که از نمودار پیداست، افزودن پلیمر پرشاخه، پلی‌پروپیلن مالتینه شده و نانو رس چه به صورت تنها و چه به همراه یکدیگر باعث کاهش درجه بلورینگی شده است. افزودن ۱۰٪ PM کاهش ۹٫۵ درصدی، افزودن ۵٪ PS کاهش ۲ درصدی و افزودن ۵٪ نانو رس کاهش ۱۳٫۷ درصدی را در پی داشته است. این کاهش دو دلیل عمده دارد. اولین دلیل اینکه اجزاء پلیمری افزوده شده نسبت به بستر پلیمری از بلورینگی کمتری برخوردارند که این موضوع باعث کاهش مقدار گرمای لازم برای ذوب در حین آزمون شده و نهایتاً در محاسبات باعث کاسته شدن از درجه بلورینگی می‌شود.

دلیل دوم و مهم‌تر اینکه هر سه این افزودنی‌ها از نظر ساختاری با بستر پلی‌پروپیلنی ناسازگار هستند که این یعنی دامنه‌هایی در فاز پلی‌پروپیلن تشکیل می‌دهند که ابعاد بسیار بزرگتری نسبت به اندازه بلورهای بستر دارند. بنابراین این دامنه‌ها توانایی تبدیل شدن به هسته‌های رشد بلور را ندارند. از طرفی با توجه به ابعاد بزرگ آنها به عنوان مانعی نیز در تشکیل بلورها در بستر مطرح خواهند بود.

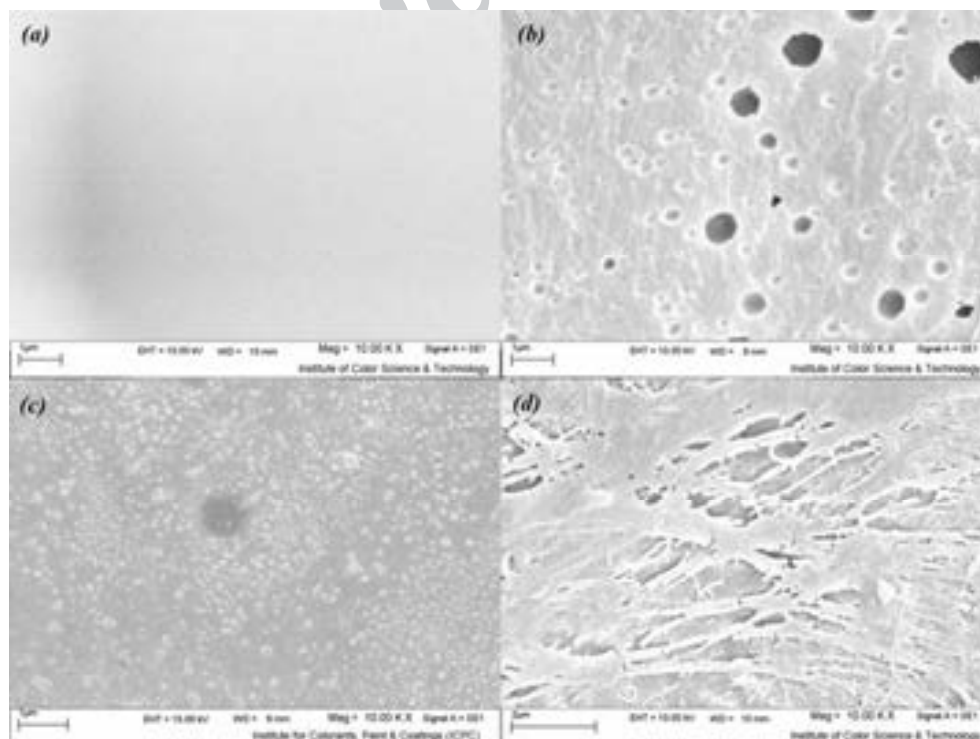
تغییر درجه بلورینگی در مورد نمونه‌های دیگر که بیش از یک افزودنی در آنها وجود دارد کمی پیچیده‌تر است. برای مثال وقتی PM و PS همراه هم در بستر وجود دارند، تنها ۲٫۵ درصد کاهش در مقدار بلورینگی نشان می‌دهند این در حالی است که اگر کاهش تک تک آنها در نظر گرفته شود، کاهش بیشتری مورد انتظار خواهد بود. این مسئله

بود. اما مفید بودن این تصویر از آنجاست که اندازه تقریبی ضخامت گالری‌ها را نشان می‌دهد که در حدود ۴۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر است و به صورت به هم پیوسته در راستای یکدیگر قرار گرفته‌اند. از طرف دیگر این تصویر مقیاس خوبی است تا دیگر نمونه‌ها را مورد بررسی قرار داد. باید توجه داشت که حضور ۱۰ درصد نانو رس در بستر پلیمری انتظار چنین جدایش فازی نایک‌نواختی را ایجاد می‌کند. نتایج گرماسنجی نشان دادند که پلیمر پرشاخه مقدار کمی از بلورینگی کاسته است. ابعاد دامنه‌ها چیزی در حدود ۲ میکرون است که بسیار بزرگ‌تر از اندازه بلورهای پلی پروپیلن می‌باشد. این یعنی نمی‌توانند به عنوان هسته رشد بلور عمل کنند و تاثیری در افزایش درصد بلورینگی داشته باشند. همین‌طور با توجه به ساختار کروی‌شان در فرآیند رشد بلورها نیز چندان ممانعتی ایجاد نمی‌کنند. بدین ترتیب اثر چشم‌گیری بر روی اندازه و مقدار بلورها نخواهند داشت. قله باریک این نمونه در آزمون گرماسنجی نیز موید این نکته است. اما اوضاع در مورد دو نمونه دیگر کمی متفاوت است. همانگونه که دیده شد PM اثر کاهشی محسوسی بر روی بلورینگی داشت. نانو رس هم همین اثر را از خود نشان داد. ریخت‌شناسی نمونه حاوی PM نشان داد که دامنه‌های تشکیل شده بسیار کوچک‌تر هستند و می‌توانند در حدود اندازه‌های بلور باشند.

- 1- Exfoliated
- 2- Intercalation

(90:10) و (90:10) PP/C20 این جدایش و فازهای پراکنده که در اثر افزودن پلیمرهای پرشاخه، مالئیک انیدرید و نانو رس تشکیل شده‌اند، به وضوح دیده می‌شوند. همان‌گونه که پیداست در نمونه حاوی پلیمر پرشاخه دامنه‌هایی به بزرگی تا نزدیک ۱ میکرون نیز حضور دارند. علیرغم اینکه انتظار سازگاری بیشتری از PS در بستر پلی پروپیلنی می‌رفت، جدایش فازی به صورت ناهمگون صورت پذیرفته است. باید دقت داشت که هرچند نیمی از سطح پلیمر درختی با گروه‌های آبرگریز استتاریک اسید پوشانده شده است، اما کماکان ساختار پلی استر آمیدی آن و گروه‌های هیدروکسیل موجود بر روی سطح در تضاد با ساختار کاملاً غیرقطبی پلی پروپیلن هستند.

در مورد نمونه (90:10) PP/PM نیز اتفاق مشابهی افتاده است با این تفاوت که اندازه دامنه‌ها در این نمونه در مقایسه با دامنه‌های پلیمر پرشاخه بسیار کوچک‌تر است. این موضوع از آنجا که پلی پروپیلن مالئینه شده ساختار مشابه بستر را داراست با اندکی تفاوت که ناشی از حضور گروه‌های مالئیک است، قابل پیش‌بینی بود. اما جدایش فازی در نمونه (90:10) PP/C20 از دو نمونه دیگر متفاوت است و دلیل آن ساختار لایه‌ای نانو رس است که در بستر قرار گرفته است. همان‌گونه که به روشنی پیداست، گالری‌های به هم پیوسته از صفحات رس در بستر پلی پروپیلنی شکل گرفته‌اند. این یعنی پراکنده شدن صفحات به صورت ورقه ورقه شده<sup>۱</sup> در این نمونه صورت نگرفته است و البته اگر نفوذ جزئی بستر در لایه‌ها<sup>۲</sup> هم رخ داده باشد با بدین این تصویر مشخص خواهد



شکل ۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه‌های (a) PP، (b) PP/PS (90:10)، (c) PP/PM (90:10) و (d) PP/C20 (90:10).

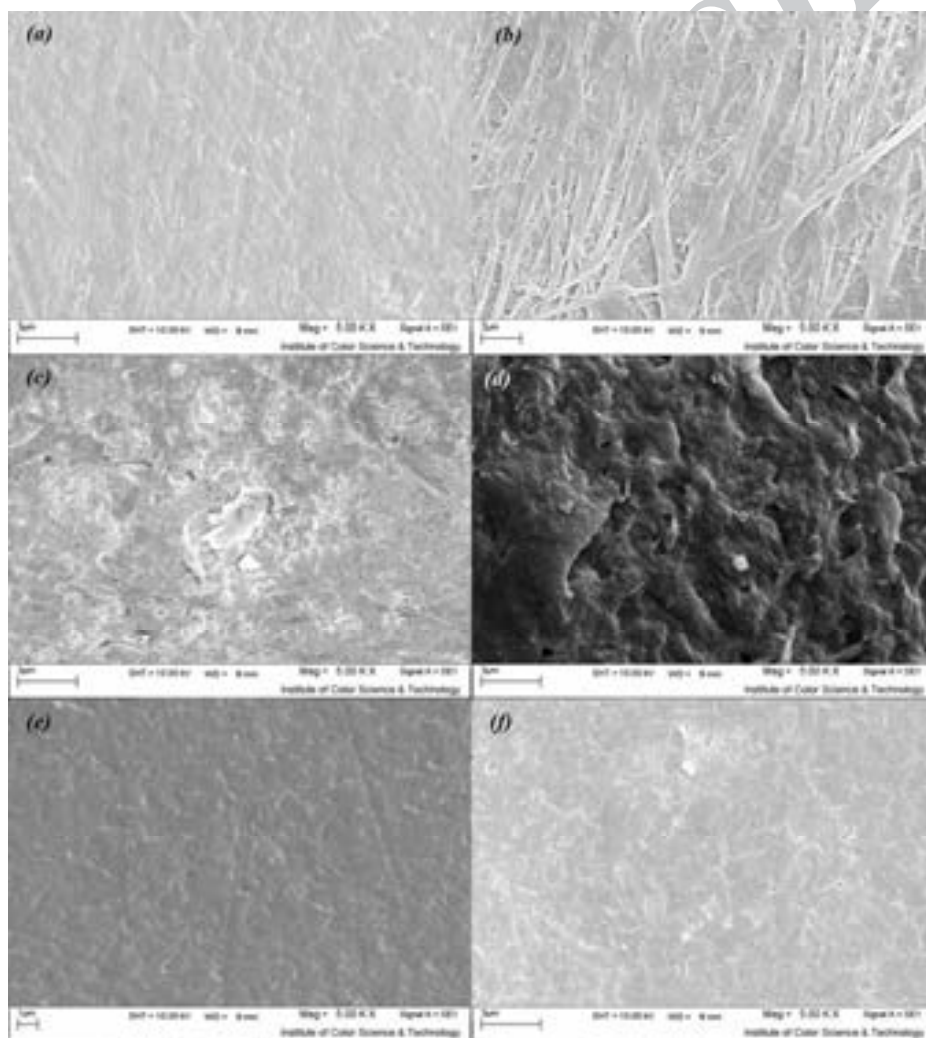
پرشاخه و پلی پروپیلن مالئینه شده به صورت تک تک و توامان و همین طور مقدار آنها بر روی نحوه پخش نانو رس است.

همان گونه که از شکل پیداست در نمونه (95:5) PP/C20، گالری های میان لایه های<sup>۱</sup> به صورت تجمعات در سرتاسر فاز پلی پروپیلنی دیده می شوند. افزودن ۵ درصد پلی پروپیلن مالئینه شده در نمونه (90:5:5) PP/C20/PM باعث بهبود پخش ورقه های نانو رس می شود به طوری که دیگر خبری از گالری های نسبتا بزرگ نیست در صورتی که افزودن ۵ درصد پلیمر پرشاخه در نمونه PP/C20/PS (90:5:5) ساختار پیچیده و ناصافی را تشکیل داده است که چندان قابل بررسی نیست. ولی به نظر می رسد دیگر خبری از حضور گالری های متشکل از ورقه های رس نیست هر چند حضور ورقه های جدا جدا نیز قابل تشخیص نیست.

#### 1- Intercalated

بنابراین توانسته اند در فرآیند رشد بلور تاثیر مستقیم بگذارند و از رشد معمول آنها جلوگیری کنند. از طرفی از آنجا که خود پلی پروپیلن مالئینه شده از بلورینگی بسیار کمی برخوردار است قاعدتا نمی تواند به عنوان هسته های رشد ایفای نقش نماید. در مورد نمونه حاوی نانو رس می توان بیان نمود که سطح ویژه بسیار بالای این افزودنی و ساختار ورقه ای اش دلیل اصلی اثرگذاری آن بر روی فرآیند بلوری شدن است. بلورچه های پلی پروپیلن در مسیر رشد خود در این نمونه، همواره در معرض برخورد به ورقه های رس بوده اند که این موضوع از رشد معمولی آنها جلوگیری کرده است. به همین دلیل در نهایت این نمونه نیز کاهش محسوسی در درصد بلورینگی از خود نشان داده است.

شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی را برای نمونه های PP/C20 (95:5)، PP/C20/PM (90.1:3.3:3.3:3.3)، PP/C20/PS (90:5:5) و PP/C20/PM (93.3:3.3:3.3) و PP/C20/PS (93.3:3.3:3.3) نشان می دهد. علت انتخاب این تصاویر بررسی اثر پلیمر



شکل ۶. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه های (a) PP/C20 (95:5)، (b) PP/C20/PM (90.1:3.3:3.3:3.3)، (c) PP/C20/PS/PM (90.1:3.3:3.3:3.3)، (d) PP/C20/PS (90:5:5)، (e) PP/C20/PM (93.3:3.3:3.3) و (f) PP/C20/PS (93.3:3.3:3.3).



شکل، برای نمونه‌های PP، PP/C20 (95:5)، PP/PS (95:5)، PP/PM (95:5)، و PP/C20/PS (90:5:5) و PP/C20/PM (90:5:5) نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است، افزایش ۵ درصدی نانو رس باعث بالا رفتن گرانشی در سرتاسر بسامدهای تغییر شکل به ویژه در بسامدهای پایین می‌شود. این رفتار به دلیل برهم‌کنش زنجیره‌های پلی پروپیلن با سطح ورقه‌های رس رخ می‌دهد. برهم‌کنش‌ها باعث می‌شوند درجه آزادی زنجیر نسبت به زنجیره‌های آزاد کاسته شود و توانایی حرکت آنها پایین بیاید. بدین ترتیب افزایش گرانشی حاصل می‌شود. افزایش ۵ درصدی پلیمر پرشاخه، به صورت آشکاری گرانشی کل سیستم را کاهش می‌دهد. چنین رفتاری، به صورت گسترده‌ای در مطالعه‌های گوناگون بررسی شده است [۵۱-۳۹، ۱۹، ۱۸]. توجیه‌های ابتدایی در این زمینه بیان می‌داشت که پلیمرهای درختی می‌توانند مانند گوی‌های مولکولی<sup>۱</sup> عمل کنند [۴۴] و باعث روان‌تر شدن جریان گردند. از طرف دیگر آنها نشان دادند که توانایی برهم زدن درگیری‌های شبکه‌ای را در بستری که در آن مخلوط می‌شوند، دارند [۴۲]. همچنین به صورت کلی مشخص گردیده است که پلیمرهای درختی کوچک‌تر (یعنی پلیمرهای متعلق به نسل‌های پایین‌تر) اثر کاهنده بزرگتری دارند [۴۳]. پلیمرهای درختی به صورت خالص، درگیر شدن‌های درون مولکولی با یکدیگر ندارند و بنابراین احتمالاً می‌توانند حجم آزادی برای پلیمرهای خطی ذوب شده ایجاد کنند و حرکت این زنجیره‌ها بر روی یکدیگر را آسان سازند و در نتیجه گرانشی را کاهش دهند [۴۴]. نمونه PP/PM (95:5) نیز گرانشی کمابیش مشابهی را در مقایسه با PP نشان می‌دهد که با توجه ساختار مشابه PM و مقدار کم آن در آلیاژ چندان دور از انتظار نمی‌باشد. باید توجه داشت هرچند PM از جرم مولکولی کمتری نسبت به PP برخوردار است، اما هنوز یک پلیمر خطی است و کاملاً متفاوت از پلیمرهای پرشاخه رفتار می‌کند.

اما زمانی که PS و PM به صورت جداگانه به همراه نانو رس در بستر قرار می‌گیرند، رفتار گرانشی آلیاژ بسیار جالب می‌شود. در نمونه PP/C20/PM (90:5:5) وقتی PM به عنوان سازگارکننده اضافه می‌شود، گرانشی هم از نظر رفتار و هم از نظر مقدار تفاوت چشم‌گیری نسبت به نمونه PP/C20 (95:5) نشان نمی‌دهد. اما زمانی که از PS (نمونه PP/C20/PS (90:5:5) استفاده می‌شود، گرانشی به طرز محسوسی در مقایسه با نمونه PP/C20 (95:5) کاهش می‌یابد به نحوی که در بسامدهای بالاتر از ۵ حتی از نمونه PP نیز پایین‌تر آمده و تا گرانشی نمونه PP/PS (95:5) پایین می‌آید. این رفتار بسیار جالب و مطلوب است چرا که بسامدهای بالاتر اعمال تغییر شکل یعنی شرایط مشابه تولید صنعتی در دستگاه‌هایی مانند اکسترودر و دستگاه تزریق، این به آن معناست که اگر این آلیاژ یا آلیاژهای مشابه بتوانند خواص مکانیکی و

اما زمانی که تنها ۳٪ نانو رس و دو افزودنی دیگر به صورت جدا به بستر اضافه می‌شوند، ورقه‌های رس دیگر به صورت گالری‌های متجمع دیده نمی‌شوند و می‌توان با احتیاط فرض کرد که به صورت یکنواخت و ورقه‌ورقه شدن در سرتاسر بستر پراکنده شده‌اند (تصاویر e و f در شکل ۶). شاید از بررسی این دو تصویر بتوان این نتیجه‌گیری را کرد که هم PM و هم PS اثر بهبوددهنده مناسبی در پخش ورقه‌های رس دارند. اما زمانی که این دو افزودنی به طور هم‌زمان به همراه نانو رس استفاده می‌شوند (نمونه (90.1:3.3:3.3:3.3) PP/C20/PS/PM)، ساختار بسیار پیچیده و جالبی خودنمایی می‌کند که چندان مورد انتظار نیست. در این ساختار خبری از گالری‌های بزرگ و پخش نشده در بستر نیست. در عین حال تشخیص ورقه‌های جدا جدا شده رس نیز امکان‌پذیر نیست. به جای آن، ساختار الیاف ماندنی دیده می‌شود که احتمالاً از برهم‌کنش‌های این سه افزودنی به صورت هم‌زمان ناشی شده است. بررسی کامل ساختاری نمونه‌ها و به ویژه نمونه آخر نیازمند اطلاعات تکمیلی دیگر از جمله نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری و پراش پرتو ایکس است. شاید خالی از فایده نباشد که یک بار دیگر به نتایج گرماسنجی نگاهی انداخته شود و نتایج حاصل با توجه به نتایج ریخت‌شناسی مورد بازرسی قرار گیرد. همان‌گونه که مشخص شد، نانو رس به تنهایی از درصد بلورینگی به صورت محسوسی کاست. اما با افزودن پلی پروپیلن مالئینه‌شده در کنار ورقه‌های نانو رس مجدداً بلورینگی در حد پلی پروپیلن خالص بالا می‌رود. در ساختار این نمونه هم دیده شد که ورقه‌ها به صورت جدا جدا حضور دارند که این یعنی از اندازه کلوخه‌ها کاسته شده و ممانعت کمتری در رشد بلور ایجاد خواهد شد. به همین دلیل افزایش بلورینگی در نمونه PP/C20/PM (93.3:3.3:3.3) دیده می‌شود. در مورد نمونه PP/C20/PS (93.3:3.3:3.3) رفتار متفاوت است. علیرغم پخش خوب ورقه‌های رس درصد بلورینگی در این نمونه افزایش نیافته است. شاید بتوان دلیل این موضوع را در عدم تشابه ساختاری PS جستجو کرد. به این معنا که روی سطوح پخش شده رس ساختار نسبتاً قطبی‌تر PS نشسته است که هر چند این ساختار باعث بهبود پخش رس شده است اما کماکان با بستر پلی پروپیلنی ناسازگاری نسبی دارد. این یعنی نه تنها در تشکیل هسته‌های بلور کمکی نمی‌کنند بلکه در رشد بلورها نیز تاثیر منفی می‌گذارند. به همین دلیل نهایتاً آلیاژ ساخته شده از آنها از بلورینگی پایین‌تری برخوردار است. اما زمانی که PS و PM به صورت هم‌زمان با نانو رس در بستر قرار می‌گیرند مجدداً به دلیل حضور PM که ساختار سازگار با بستر دارد و احتمالاً به نحو موثرتری بر روی ورقه‌های رس قرار گرفته است، درصد بلورینگی تا حد پلی پروپیلن خالص بالا می‌رود.

### ۳-۳ نتایج به دست آمده از آزمون جریان‌شناسی و بحث

شکل ۷ نمودارهای گرانشی و مدول ذخیره را در برابر بسامد تغییر

1- Molecular ball-bearing

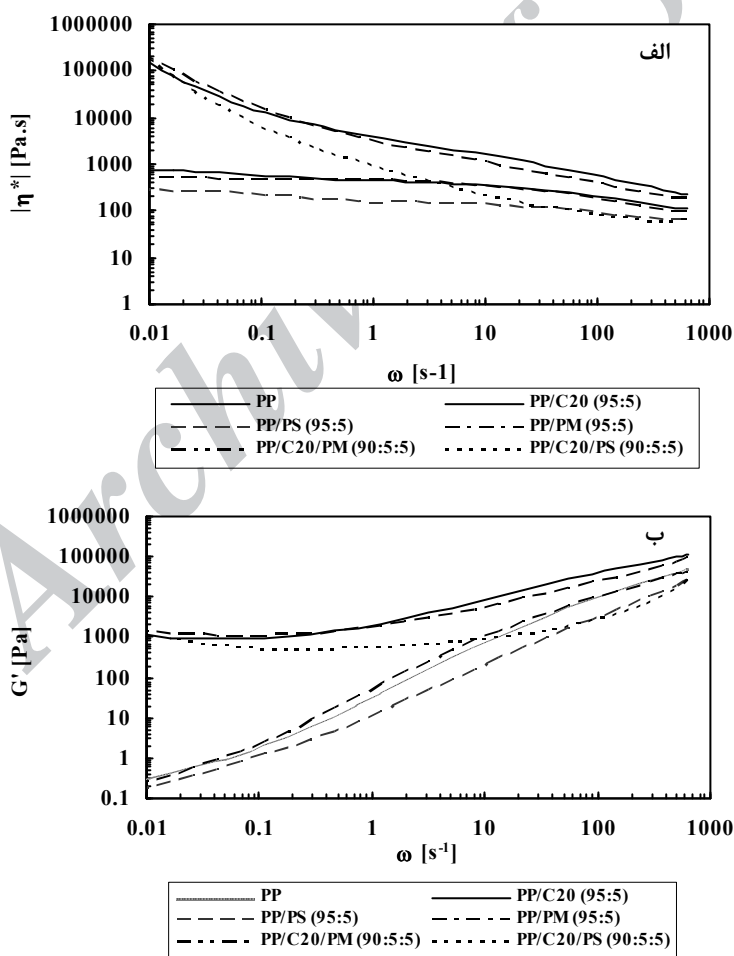
زنجیر را دارند در عین حالی که خودشان گره خوردگی بین مولکولی ندارند. همگی این موارد در کنار هم باعث می‌شود که نمونه PP/C20/PS (90:5:5) از گرانروی پایین‌تری برخوردار شود و رفتار ویسکوز از خود نشان دهد.

این ویژگی کاملاً مطلوب است چرا که یکی از عوارض استفاده از نانو رس به ویژه در تولیدات صنعتی بالا رفتن گرانروی و پایین آمدن فرآیند پذیری است. بنابراین اگر این نمونه و یا نمونه‌های مشابهی که در ادامه مورد بحث قرار می‌گیرند، اگر ویژگی‌های مناسب مکانیکی و پوشش‌پذیری داشته باشند، نسبت به نمونه خالص PP ارجحیت خواهند داشت.

برای بررسی بیشتر و بهتر اثر PM و PS در کنار نانو رس بر روی رفتار رئولوژیکی آلیاژهای تهیه شده، نمونه‌های PP/C20/PM (93.3:3.3:3.3)، PP/C20/PS (93.3:3.3:3.3)، PP/PM/PS (93.3:3.3:3.3) به همراه PP/C20/PM/PS (90.1:3.3:3.3:3.3) که همه اجزا را در کنار هم دارد، انتخاب شدند.

پوشش‌پذیری مناسبی داشته باشند، از نظر فرآیندپذیری نسبت به نمونه پلی‌پروپیلنی خالص، برتر و بهتر نیز می‌باشند.

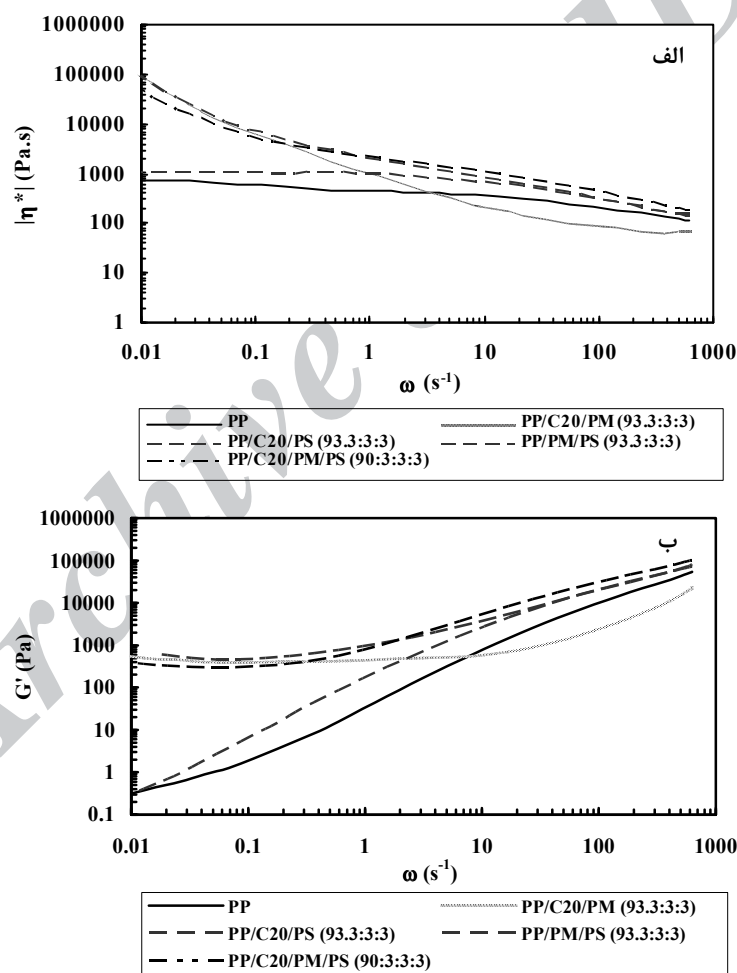
شکل ۷ ب، مدول‌های ذخیره نمونه‌های مورد بحث را نیز نشان می‌دهد. همان‌گونه که پیداست نمونه‌های حاوی نانو رس همگی به غیر از نمونه PP/C20/PS (90:5:5) از مدول بالاتری در مقایسه با نمونه پلی‌پروپیلن خالص و نمونه‌های حاوی تنها PS و PM برخوردارند. نمونه PP/C20/PS (90:5:5) از بسامد بالاتر از ۱۰ رفتار ویسکوزتری از خود نشان می‌دهد که بیان می‌دارد نمونه PP/C20/PS (90:5:5) جریانی پذیرفتنی متفاوتی از سایر نمونه‌ها به ویژه آنهایی که دارای نانو رس هستند، دارد. دلیل آن را می‌توان به این صورت توجیه کرد که در این نمونه آنچه بر روی سطح ورقه‌های رس نشسته است مولکول‌های کروی شکل PS است. در نتیجه برهم‌کنش بین زنجیره‌های بستر و سطح رس توسط این مولکول‌های کروی تحت تاثیر قرار می‌گیرد و کاهش می‌یابد. همچنین این مولکول‌ها همان‌گونه که گفته شد توانایی قرار گرفتن در حجم آزاد بین زنجیر و در نتیجه بازکردن گره‌های بین



شکل ۷: نمودار گرانروی (الف) و مدول ذخیره (ب) به ازای بسامد زاویه‌ای برای نمونه‌های PP، PP/C20 (95:5)، PP/PS (95:5)، PP/PM (95:5)، PP/C20/PM (90:5:5) و PP/C20/PS (90:5:5).

می توان گفت که رابطه خطی برقرار نیست. نکته جالب دیگر اینکه وقتی ۳٪ PS و ۳٪ PM بدون نانو رس در کنار یکدیگر قرار می گیرند، گرانروی افزایش پیدا می کند در حالی که تک تک اینها اثر کاهنده و یا خنثی بر روی گرانروی دارند. ضمن اینکه در تحقیقات قبلی نویسندگان مشخص شده بود که اگر ۵٪ از این افزودنی ها استفاده شود، گرانروی کاسته می شود. همین رفتار زمانی که نانو رس هم به آلیاژ اضافه می شود، بروز می کند و نمونه ای که هر سه افزودنی را در کنار هم دارد یعنی نمونه PP/C20/PM/PS (90.1:3.3:3.3:3.3) از گرانروی بالایی برخوردار است. همه این نکات بیانگر این موضوع است که رابطه خطی بین گرانروی و رفتار رئولوژیکی و غلظت مواد در آلیاژ وجود ندارد. این رابطه با بررسی دقیق توسط نرم افزار طراحی آزمایش به صورت عددی استخراج خواهد شد.

شکل ۸ نمودار گرانروی و مدول ذخیره نمونه های مورد بحث را نشان می دهد. همان گونه که مشخص است نمونه های حاوی نانو رس از گرانروی بالاتری برخوردارند به جز نمونه PP/C20/PM (93.3:3.3:3.3) که در بسامدهای بالای ۵ از گرانروی آن کاسته می شود و حتی از نمونه خالص PP نیز پایین تر می آید. علیرغم انتظار نمونه های حاوی PS چه تنها چه در کنار PM گرانروی بالایی نشان می دهند. این نشان می دهد که رابطه گرانروی و رفتار رئولوژیکی نمونه ها با غلظت افزودنی ها نسبت مستقیم خطی ندارد. برای مثال نمونه حاوی ۵٪ PS در کنار ۵٪ نانو رس پایین ترین گرانروی را در بسامدهای بالا از خود نشان داد در حالی که وقتی ۵٪ به ۳٪ کاهش پیدا کرد گرانروی بالاتر رفت. همین رفتار در مورد ۵٪ وزنی PM و کاهش آن به ۳٪ وزنی به صورت معکوس اتفاق افتاده است. بنابراین



شکل ۸: نمودار گرانروی (الف) و مدول ذخیره (ب) به ازای بسامد زاویه ای برای نمونه های PP، PP/C20/PM (93.3:3.3:3.3)، PP/C20/PS (93.3:3.3:3.3:3.3) و PP/PM/PS (93.3:3.3:3.3) و PP/C20/PM/PS (90.1:3.3:3.3:3.3).

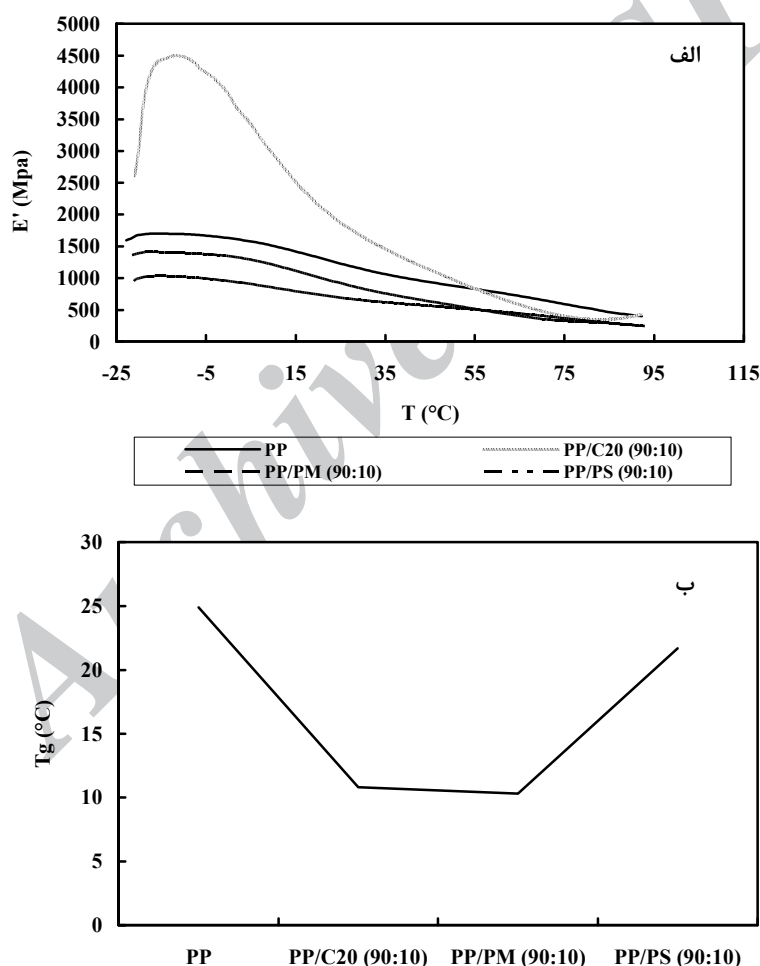
مشخص است افزایش ۱۰٪ نانوس رس مدول را در دماهای زیر ۵۰ درجه سانتی‌گراد تا ۳ برابر افزایش داده است. این موضوع با توجه به بالاتر بودن مدول نانوس رس و برهم‌کنش زنجیره‌های پلیمر با ورقه‌های رس قابل پیش‌بینی است. اما دو افزودنی دیگر یعنی PS و PM اثر کاهنده بر روی مدول ذخیره داشته‌اند. این موضوع به دلیل کمتر بودن جرم مولکولی در PM و کوچک مولکولی نسبی PS می‌باشد. همین‌طور از نمودار پیداست که هر سه اثر کاهشی بر روی دمای انتقال شیشه‌ای داشته‌اند. دو افزودنی پلیمری دمای انتقال شیشه‌ای بسیار پایین‌تری نسبت به بستر پلی‌پروپیلنی دارند و بنابراین طبق قانون افزایشی معکوس<sup>۱</sup> پایین آمدن دمای انتقال شیشه‌ای مورد انتظار است.

1- Inverse additive rule

### ۳-۴- نتایج به دست آمده از آزمون دینامیکی مکانیکی -

#### گرمایی و بحث

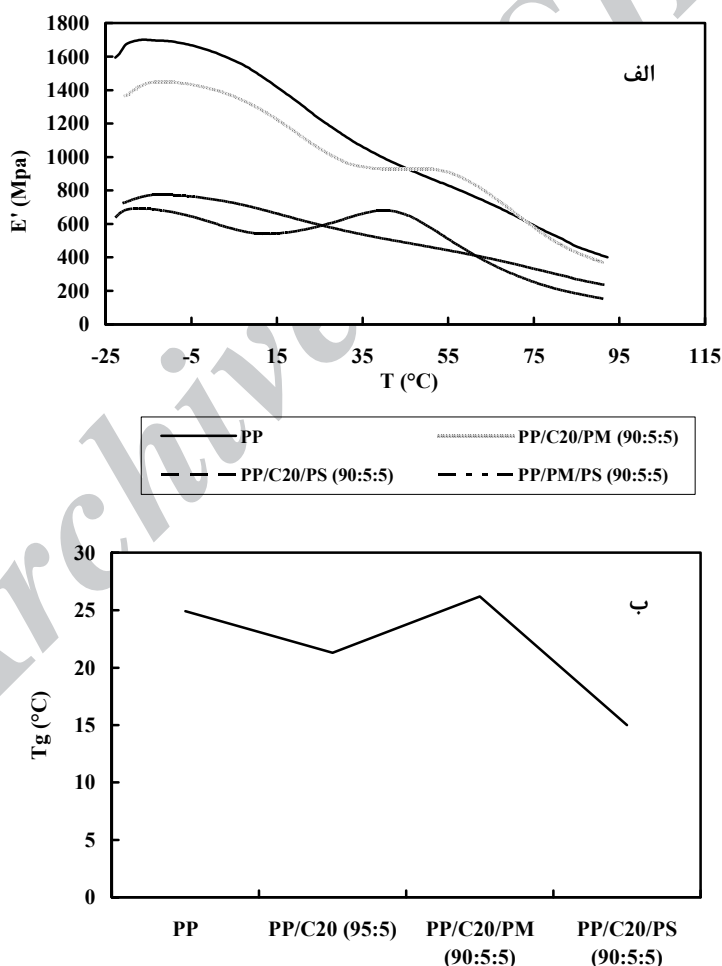
شناسایی ساختاری نمونه‌های اصلاح شده پلی‌پروپیلنی، به شناخت و توجه بهتر سازوکارها، می‌انجامد. یکی از آزمون‌های مهم جهت این شناسایی ساختار، آزمون آنالیز مکانیکی - گرمایی دینامیکی است که با مشخص کردن مدول‌های ذخیره و اتلاف و همچنین دمای انتقال شیشه‌ای و سایر انتقال‌ها در صورت وجود و لزوم، داده‌هایی را فراهم می‌آورد که می‌توان به صورت مستقیم یا غیرمستقیم به ساختار مرتبط کرد. شکل ۹ مدول ذخیره و دمای انتقال شیشه‌ای به دست آمده از آزمون DMTA را برای نمونه‌های PP, PP/C20 (90:10), PP/PM, PP/PS (90:10) و (90:10) نمایش می‌دهد. به این ترتیب می‌توان اثر هر یک از افزودنی‌ها را به صورت جداگانه بررسی کرد. همان‌گونه که



شکل ۹: نمودار مدول اتلاف به ازای دما (الف) و دمای انتقال شیشه‌ای (ب) برای نمونه‌های PP, PP/C20 (90:10), PP/PM (90:10) و PP/PS (90:10).

هم‌زمان افزودنی‌ها دو دسته از نمونه‌ها انتخاب گردیدند. دسته اول عبارتند از PP، PP/C20/PM (90:5:5)، PP/C20/PS (90:5:5) و PP/PM/PS (90:5:5). شکل ۱۰ نمودار مدول ذخیره و دمای انتقال شیشه‌ای مربوط به این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. نمونه PP بالاترین مدول را نشان می‌دهد و سایر نمونه‌ها از نظر مکانیکی ضعیف‌تر شده‌اند. نزدیکترین نمونه به پلی پروپیلن خالص نمونه PP/C20/PM (90:5:5) است که البته از نظر رفتار با PP متفاوت است. این نمونه دو ناحیه گذرا از خود نشان می‌دهد. اولین ناحیه که در دماهای پایین‌تر است، مربوط به زنجیره‌های آزاد پلی پروپیلن می‌باشند که در بین گالری‌های متشکل از ورقه‌های رس قرار دارند. اما دامنه ناحیه گذرا که در دماهای بالاتر رخ می‌دهد مربوط به زنجیره‌هایی است که در بین ورقه‌های رس قرار دارند.

اما در مورد نانو رس کمی قابل تامل است. از آنجا که دمای انتقال شیشه‌ای برای ورقه‌های رس تعریف نمی‌شود، دمای مشاهده شده مربوط به زنجیره‌های پلیمر در نانوکامپوزیت است. بنابراین باید دلیلی یافت که توضیح دهد چرا زنجیره‌های پلی پروپیلن در کنار ورقه‌های رس از توانایی حرکت بیشتری برخوردارند. توضیحی که در این مورد می‌توان بیان داشت این است که از آنجایی که ورقه‌های رس دارای ضریب رسانش گرمایی بالاتر نسبت به بستر پلیمر هستند وقتی در کنار زنجیره‌ها قرار می‌گیرند به نحو موثرتری گرما را انتقال می‌دهند بنابراین نسبت به شرایطی که تنها زنجیره‌های پلی پروپیلن حضور دارند گرمای بیشتر به درون بستر پلیمری می‌رسد. به این ترتیب زنجیره‌ها در دمای پایین‌تر مقدار گرمای بالاتری دریافت و در جای خود حرکت می‌کنند. این موضوع سبب می‌شود دمای انتقال شیشه‌ای در حضور ورقه‌های رس کاهش پیدا کند. اما برای بررسی حضور



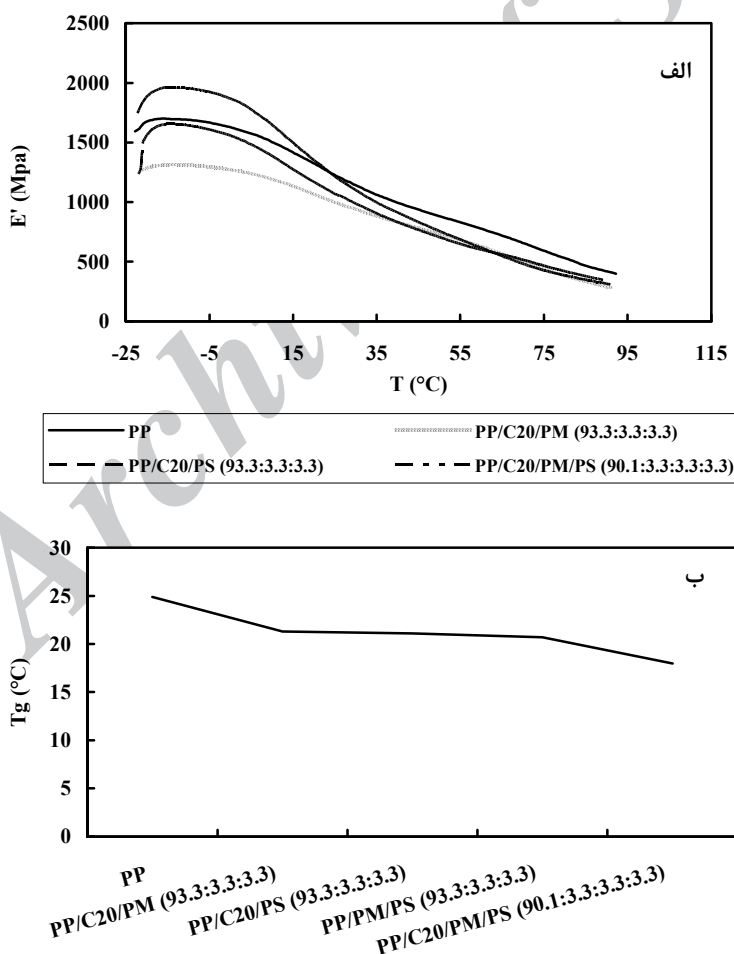
شکل ۱۰. نمودار مدول اتلاف به ازای دما (الف) و دمای انتقال شیشه‌ای (ب) برای نمونه‌های PP، PP/C20/PM (90:5:5)، PP/C20/PS (90:5:5) و PP/PM/PS (90:5:5).

ورقه‌های رس است. گفتیم که ورقه‌های متجمع رس از رسانش گرمایی بالاتری برخوردارند و بنابراین باعث کاهش  $T_g$  می‌شوند. اما در آرایش‌بندی خود در نمونه (90:5:5) PP/C20/PM به صورت نفوذ در لایه‌ها هستند و فاصله بین ورقه‌ها زیاد شده و بین آنها زنجیره‌های پلیمر قرار گرفته است. بدین ترتیب مجدداً در انتقال گرما به زنجیره‌ها مانع ایجاد می‌شود. به همین دلیل در این نمونه از کاهش  $T_g$  خبری نیست.

اما برای بررسی ارتباط بین غلظت افزودنی‌ها و مدول، دسته‌ای دیگر از نمونه‌ها شامل PP، PP/C20/PM (93.3:3.3:3.3)، PP/C20/PS، PP/C20/PM/PS (90.1:3.3:3.3:3.3) و (93.3:3.3:3.3:3.3) گرفتند. شکل ۱۱ نمودار مدول ذخیره و دمای انتقال شیشه‌ای این نمونه‌ها را نمایش می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است نمونه (93.3:3.3:3.3:3.3) PP/C20/PM که مقادیر کمتر نانو رس را نسبت به نمونه (90:5:5) PP/C20/PM داراست تنها یک ناحیه گذرا از خود نشان می‌دهد و با در نظر گرفتن تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی می‌توان با صحت بالایی اعلام کرد که این نمونه از آرایش ورقه‌ای شده بهره‌مند است. هرچند هنوز از نظر مقدار مدول نسبت به PP پایین‌تر است.

این نتیجه به وضوح نشان می‌دهد که در این نمونه نحوه پخش لایه‌های نانو رس در بستر به صورت نفوذ در لایه‌ها است در غیر این صورت تنها یک ناحیه گذرا مشاهده می‌شد. در مورد نمونه PP/C20/PS (90:5:5) رفتار کمی متفاوت است. هرچند دو ناحیه گذرا در مورد این نمونه هم وجود دارد اما مدول به نحو چشم‌گیری کاهش یافته است. به نظر می‌رسد که نحوه آرایش ورقه‌های نانو رس در بستر در این نمونه نیز به صورت نفوذ در لایه‌ها است و PS نتوانسته است آرایش ورقه‌ای شده ایجاد نماید. کاسته شدن از مدول هم از پسرفت خواص مکانیکی نشان می‌دهد. نمونه (90:5:5) PP/PM/PS نیز نسبت به PP از مدول پایین‌تری برخوردار است ولی از نظر رفتاری مشابهت دارد به نحوی که این نمونه نیز تنها یک ناحیه گذرا از خود بروز می‌دهد.

نکته دیگر این است که دمای انتقال شیشه‌ای نیز برای نمونه (90:5:5) PP/C20/PM که از مدول مشابه PP برخوردار بود، معادل دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌پروپیلن خالص است در حالی که افزودن نانو رس به تنهایی دمای انتقال شیشه‌ای را کاهش می‌داد. این موضوع موید توجیه مورد استفاده برای توضیح دادن دلیل کاهش دمای انتقال توسط



شکل ۱۱: نمودار مدول اتلاف به ازای دما (الف) و دمای انتقال شیشه‌ای (ب) برای نمونه‌های PP، PP/C20/PM (93.3:3.3:3.3)، PP/C20/PS (93.3:3.3:3.3) و PP/C20/PM/PS (90.1:3.3:3.3:3.3).

برخوردار بودند که از جمله آنها می توان به نمونه PP/C20/PS (93.3:3.3:3.3) اشاره نمود. اما همه اینها زمانی معنادار است که پوشش پذیری بالایی نیز به دست آمده باشد. به همین دلیل نمونه ها را در تماس با آب قرار دادیم تا زاویه تماس آب با سطح نمونه ها به دست آید و به عنوان شاخصی از مقدار انرژی سطحی و در نتیجه مقدار پوشش پذیری مورد استفاده قرار گیرد.

شکل ۱۲ نتایج به دست آمده از این اندازه گیری را برای نمونه هایی که تنها دارای یک افزودنی هستند، نمایش می دهد.

همان گونه که مشخص است افزایش ۱۰ درصدی نانو رس باعث کاهش ۲۰ درجه ای در زاویه تماس شده است. این کاهش برای نمونه PP/C20 (95:5) به ۱۰ درجه می رسد. اما افزودنی های PM و PS چندان تاثیری بر روی زاویه تماس ندارند. شاید توضیح این موضوع به این ترتیب باشد که طبیعتا ذات معدنی نانو رس و طبیعت آبدوست آن باعث می شود که کامپوزیت حاصل از انرژی سطحی بالاتری برخوردار باشد و در نتیجه زاویه تماس کوچک تری با آب برقرار سازد. همچنین باید در نظر داشت که نمونه های PP/C20 (90:10) و PP/C20 (95:5) هیچ سازگار کننده ای نیز در آلیاژ ندارند و بنابراین بخش قابل توجهی از ذرات نانو رس به سطح مهاجرت می کنند. اما از دو افزودنی دیگر پلیمری که هر چند نسبت به بستر خالص پلی پروپیلنی از قطبیت بیشتری برخوردارند، اما کماکان طبیعت آبدوستی ندارند، توانایی افزایش انرژی سطحی و کاهش زاویه تماس با آب را ندارند.

اما زمانی که نانو رس را به همراه سازگار کننده ها یعنی PM و PS به بستر اضافه می کنیم رفتار کمی متفاوت می شود. به این معنا که نمونه های PP/C20/PM (90:5:5) و PP/C20/PS (90:5:5) همان گونه که از شکل ۱۳ پیداست، زاویه تماس بالاتری از خود نشان می دهند. پیش از این نیز گفته شد که حضور سازگار کننده باعث می شود که مقادیر کمتری از ذرات نانو رس به سطح مهاجرت کنند و بدین ترتیب سطح از انرژی سطحی کمتری برخوردار خواهد بود. به همین دلیل زاویه تماس بزرگتری از خود نشان می دهد.

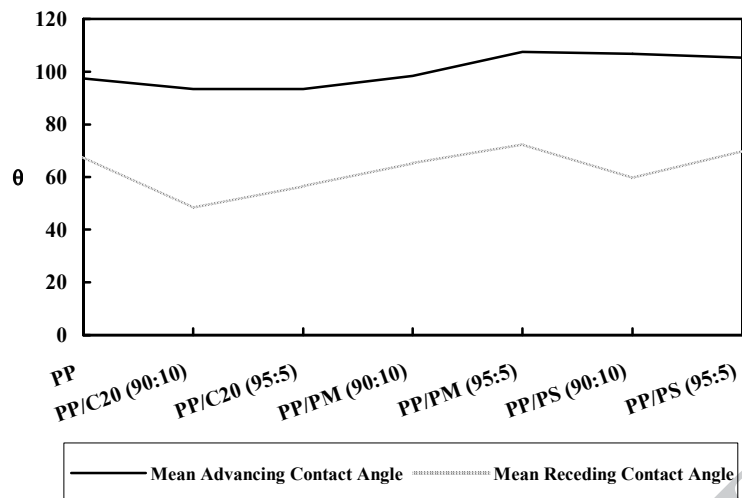
برای مقایسه بهتر نمونه ها و بررسی اثر غلظت افزودنی ها بر روی زاویه تماس، زاویه تماس اندازه گیری شده برای نمونه های مختلف در شکل ۱۴ نمایش داده شده است. همان گونه که مشخص است می توان گفت نمونه های دارای دو جزء و بیشتر در مجموع تا حدی باعث کاهش زاویه تماس شده اند. این یعنی افزایش انرژی سطحی نمونه ها و بالطبع افزایش چسبندگی پوشش روی آنها. هر چند اندازه زاویه تماس تنها نقطه شروع بحث چسبندگی است و می بایست موارد بسیار دیگر از جمله نوع پوشش و نحوه آماده سازی، زبری سطح و شرایط اعمال و موارد بسیار دیگر را نیز در نظر گرفت، اما برای مقایسه نمونه ها شاید داده های مفیدی به دست آید.

رفتار مشابهی در مورد نمونه (93.3:3.3:3.3) PP/C20/PS دیده می شود. یعنی تنها یک ناحیه گذرا و عکس های میکروسکوپ الکترونی در کنار این نتایج بیان می دارد که این نمونه نیز از آرایش ورقه ای بهره مند است. اما مزیت این نمونه این است که از مدول بالاتری نسبت به نمونه مشابه حاوی PM برخوردار است و مدول نزدیک تر به (و در ماه های پایین تر از ۲۰ درجه سانتی گراد حتی بالاتر از) PP دارد.

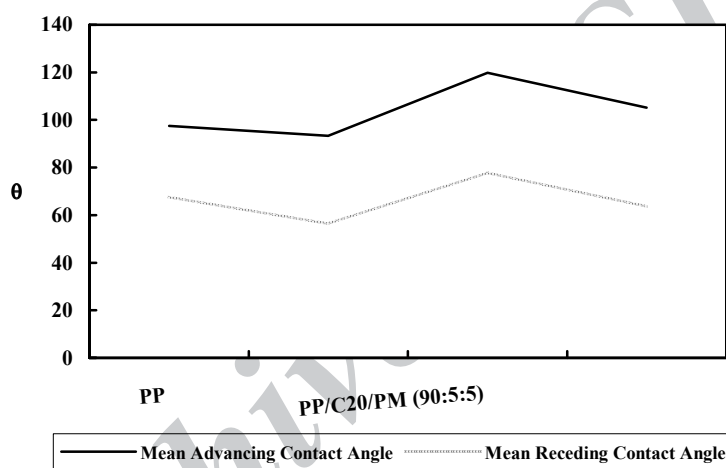
گفتنی است این نمونه ها همان گونه که از نمودار پیداست از نظر دمای انتقال شیشه ای تفاوت محسوسی با یکدیگر ندارند که پیش از این توجیحات آن آمده است. اما در مورد نمونه PP/C20/PM/PS (90.1:3.3:3.3:3.3) که هر سه افزودنی را دارا می باشد نیز بحث جالبی می توان انجام داد. اول اینکه این نمونه نیز تنها یک ناحیه گذرا دارد و آرایش یافتگی ورقه ها به صورت جدا جدا در مورد این نمونه محتمل است به ویژه اگر تصاویر SEM این نمونه را به خاطر بیاوریم. اما از نظر مدول کاهش محسوسی نسبت به PP دارد که چندان مطلوب نیست. شاید دلیل این موضوع را بتوان در خواص مکانیکی ضعیف دو افزودنی PM و PS جست که هر دو هم زمان بر خواص قوی تر نانو رس غلبه می کنند. به هر حال آنچه از نتایج به دست آمده از آزمون دینامیکی مکانیکی جمع بندی می شود این است که زمانی که حالت آرایش یافتگی ورقه ای حاصل می شود، خواص مکانیکی مطلوبی به دست می آید. این نوع از آرایش یافتگی هم از طریق PM به دست می آید و هم با استفاده از PS. اما تفاوت در اینجاست که در یک غلظت خاص PS نسبت به رقیب خود PM بهتر عمل می کند و خواص مکانیکی را بهبود بیشتری می دهد. اگر به خاطر داشته باشیم همین نمونه مورد بحث از نظر فرآیند پذیری نیز در صدر نمونه های مطلوب قرار داشت. بنابراین اگر هدف اصلی که رسیدن به یک نانوکامپوزیت پوشش پذیر و با حفظ یا بهبود خواص مکانیکی است، با این نمونه حاصل شود، این مطالعه به هدف نهایی خود رسیده است. در ادامه به بررسی خواص سطحی نمونه ها پرداخته می شود که می تواند شاخص خوبی از نحوه پوشش پذیری نمونه ها ارائه دهد.

### ۳-۵- نتایج به دست آمده از آزمون اندازه گیری زاویه تماس و بحث

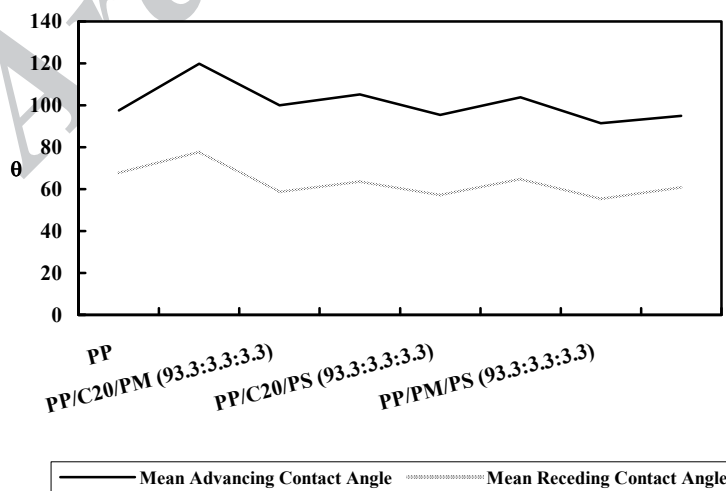
همان طور که پیش از این گفته شد، هدف اصلی از اصلاح پلی پروپیلن در این مطالعه، به دست آوردن نانوکامپوزیتی از پلی پروپیلن است که پوشش پذیری مناسب و بالایی داشته باشد. چراکه پلی پروپیلن خالص از چنین خاصیت برخوردار نیست و به دلیل انرژی سطحی پایین، پوشش های پلیمری بر روی آن چندان مناسب نمی چسبند. در عین حال ویژگی های مطلوب مکانیکی پلی پروپیلن خالص حفظ شود و یا در صورت امکان بهبود نیز بیابند. همان گونه که تاکنون دیده شد، برخی از نمونه های نانوکامپوزیتی تولید شده، از خواص فیزیکی- مکانیکی خوبی از قبیل جریان پذیری بالا، مدول بالا و بلورینگی خوب



شکل ۱۲: میانگین زاویه تماس برای نمونه‌های PP، PP/C20 (90:10)، PP/C20 (95:5)، PP/PM (90:10)، PP/PM (95:5)، PP/PS (90:10) و PP/PS (95:5).



شکل ۱۳: میانگین زاویه تماس برای نمونه‌های PP، PP/C20 (95:5) و PP/C20/PM (90:5:5) و PP/C20/PS (90:5:5).



شکل ۱۴: میانگین زاویه تماس برای نمونه‌های PP، PP/C20/PM (90:5:5)، PP/C20/PM (93.3:3.3:3.3)، PP/C20/PS (90:5:5)، PP/C20/PS (93.3:3.3:3.3)، PP/PM/PS (90:5:5) و PP/PM/PS (93.3:3.3:3.3) و PP/C20/PM/PS (90.1:3.3:3.3:3.3).



برخوردار باشند. برای جمع بندی می توان گفت نتایج به دست آمده تا حد زیادی امیدوار کننده بودند و این به آن معناست که روش انتخابی یعنی استفاده از نانو ذرات آلی و معدنی روش قابل قبولی است. هرچند این کار احتیاج به داده های تکمیلی برای بررسی بیشتر نمونه ها دارد، اما در حال حاضر می توان از قابل قبول بودن روش و تاحدی مواد مورد استفاده اطمینان حاصل کرد.

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان از همه همکاران در موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش به ویژه سرکار خانم مهندس سبحانی، خانم مهندس جبلی، خانم مهندس شهری و خانم مهندس گرایش نژاد سپاسگزاری و قدردانی می کنند.

#### ۴- نتیجه گیری

در این مطالعه پلی پروپیلن با استفاده از نانوذرات آلی (پلیمر درختی) و نانوذرات معدنی (نانو رس) به همراه سازگار کننده پلیمری (پلی پروپیلن مالئینه شده) به منظور بهبود و افزایش خواص پوشش پذیری اصلاح گردید. نمونه های به دست آمده از نظر خواص فیزیکی - مکانیکی نیز مورد بررسی قرار گرفتند تا اثر اصلاح برای روی این خواص نیز بررسی شده باشد. نتایج بیانگر این موضوع بودند که در برخی نمونه ها خواص فیزیکی - مکانیکی مانند جریان پذیری (فرآیند پذیری) و مدول های مکانیکی، حتی از خود پلی پروپیلن هم بهتر شده بودند. همین نمونه ها زاویه تماس پایین تری با آب از خود نشان دادند که به معنای بالاتر رفتن انرژی سطحی آنها بود. به این ترتیب می توان امیدوار بود که در شرایط یکسان از چسبندگی مناسب تری نسبت به پلی پروپیلن خالص

#### ۵- مراجع

- G. Xu, W. Shi, P. Hu, S. Mo, Crystallization kinetics of polypropylene with hyperbranched polyurethane acrylate being used as a toughening agent. *Eur. Polym. J.* 41(2005), 1828-1837.
- H. G. Karian, Handbook Of Polypropylene And Polypropylene Composites, 2003.
- S. M. Burkinshawa, P. E. Froehling, M. Mignanelli, The effect of hyperbranched polymers on the dyeing of polypropylene fibers. *Dyes Pigm.* 53(2002), 229-235.
- G. Tao, A. Gong, J. Lu, H. J. Sue, D. E. Bergbreiter, Surface functionalized polypropylene: Synthesis, characterization, and adhesion properties. *Macromolecules.* 34(2001), 7672-7679.
- N. Sekar, Dyeable polypropylene compositions by blending-recent developments. *Colorage Aug.* 46(1999), 53-54.
- J. Akrman, M. Kaplanova, The coloration of polypropylene fibres with acid dyes. *JSDC.* 111(1995), 159-163.
- M. Ataefard, S. Moradian, Surface properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Appl. Sur. Sci.* 257(2011), 2320-2326.
- M. Ganjaee Sari, N. Stribeck, S. Moradian, A. Zeinolebadi, S. Bastani, S. Botta, Correlation of nanostructural parameters and macromechanical behaviour of hyperbranched-modified polypropylene using time-resolved small-angle X-ray scattering measurements. *Polym Int.* 62(2013), 1101-1111.
- J. M. J. Frechet, D. A. Tomalia, Dendrimers and other dendritic polymers. chapter 1, part 1: introduction to the dendritic state. John Wiley & Sons Ltd, 2001.
- D. Schmaljohann, P. Poltschke, R. Halssler, B. I. Voit, P. E. Froehling, B. Mostert, J. A. Loontjens, Blends of amphiphilic, hyperbranched polyesters and different polyolefins. *Macromolecules.* 32(1999), 6333-6339.
- H. Deka, N. Karak, Bio-based hyperbranched polyurethane/clay nanocomposites: adhesive, mechanical, and thermal properties. *Polymer Adv. Tech.* 22(2011), 973-980.
- H. Deka, N. Karak, Vegetable Oil-based hyperbranched thermosetting polyurethane/clay nanocomposites. *Nanoscale Res. Lett.* 4(2009), 758-765.
- S. Pilla, A. Kramschuster, J. Lee, C. Clemons, Sh. Gong, L. S. Turng, Microcellular processing of polylactide-hyperbranched polyester-nanoclay composites. *J. Mater. Sci.* 45(2010), 2732-2746.
- L. Fogelström, E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, Hard and flexible nanocomposite coatings using nanoclay-filled hyperbranched polymers. *Appl. Mater. Interfaces.* 2(2010), 1679-1684.
- A. Javadi, Y. Srithep, S. Pilla, C. C. Clemons, Sh. Gong, L. S. Turng, Microcellular POLY(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)-Hyperbranched Polymer-Nanoclay Nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 51(2011), 1815-1826.
- P. K. Maji, P. K. Guchhait, A. K. Bhowmick, Effect of the microstructure of a hyperbranched polymer and nanoclay loading on the morphology and properties of novel polyurethane nanocomposites. *Appl. Mater. Interfaces.* 1(2009), 289-300.
- H. Deka, N. Karak, Influence of highly branched poly(amido amine) on the properties of hyperbranched polyurethane/clay nanocomposites. *Mater. Chem. Phys.* 124(2010), 120-128.
- M. Ganjaee Sari, S. Moradian, S. Bastani, N. Stribeck, Modification of poly(propylene) by grafted polyester-amide-based dendritic nanostructures with the aim of improving its dyeability. *J. Appl. Polym. Sci.* 124(2012), 2449-2462.
- M. Ganjaee Sari, N. Stribeck, S. Moradian, A. Zeinolebadi, S. Bastani, S. Botta, E. Bakhshandeh, Dynamic mechanical behavior and nanostructure morphology of hyperbranched-modified polypropylene blends. *Polym. Inter.* DOI 10.1002/pi.4482, 2013.
- V. Pettarin, F. Brun, J. C. Viana, A. S. Pouzada, P. M. Frontini, Toughness distribution in complex PP/nanoclay injected mouldings. *Compos. Sci. Technol.* 74(2013), 28-36.
- G. S. Venkatesh, A. Deb, A. Karmarkar, S. S. Chauhan, Effect of nanoclay content and compatibilizer on viscoelastic properties of montmorillonite/polypropylene nanocomposites. *Mater. Des.* 37(2012), 285-291.

22. M. Chan, K. Lau, T. Wong, M. Ho, D. Hui, Mechanism of reinforcement in a nanoclay/polymer composite, *Composites Part B* 42 (2011), 1708-1712.
23. L. G. Furlan, C. I. Ferreira, C. Dal Castel, K. S. Santos, A. C. E. Mello, S. A. Liberman, M. A. S. Oviedo, R. S. Mauler, Effect of processing conditions on the mechanical and thermal properties of high-impact polypropylene nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A* 528(2011), 6715- 6718.
24. M. Chana, K. Lau, T. T. Wong, F. Cardona, Interfacial bonding characteristic of nanoclay/polymer composites. *Appl. Surf. Sci.* 258(2011), 860- 864.
25. K. S. Santos, S. A. Liberman, M. A. S. Oviedo, R. S. Mauler, Optimization of the mechanical properties of polypropylene-based nanocomposite via the addition of a combination of organoclays. *Composites Part A*. 40(2009), 1199-1209.
26. S. K. Sharma, S. K. Nayak, Surface modified clay/polypropylene (PP) nanocomposites: Effect on physico-mechanical, thermal and morphological properties. *Polym. Degrad. Stab.* 94(2009), 132-138.
27. C. Deshmane, Q. Yuan, R. S. Perkins, R. D. K. Misra, On striking variation in impact toughness of polyethylene-clay and polypropylene-clay nanocomposite systems: The effect of clay-polymer interaction. *Mater. Sci. Eng. A*. 458(2007), 150-157.
28. Q. Yuan, R. D. K. Misra, Impact fracture behavior of clay-reinforced polypropylene nanocomposites. *Polymer*. 47(2006), 4421-4433.
29. S. G. Lei, S. V. Hoa, M. T. Ton-That, Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 66(2006), 1274-1279.
30. G. Xu, W. Shi, P. Hu, S. Mo, Crystallization kinetics of polypropylene with hyperbranched polyurethane acrylate being used as a toughening Agent. *Eur. Polym. J.* 41(2005), 1828-1837.
31. R. W. Wilkison, M. Dole, Specific Heat of synthetic high polymers x. isotactic and atactic polypropylene. *J. Polym. Sci.* 58(1962), 1089-1106.
32. Kirshenbaum, W. Wilchinsky, B. Groten, Heat and entropy of fusion of polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 8(1964), 2723-2730.
33. W. R. Krigbaum, I. Uematsu, Heat and entropy of fusion of isotactic polypropylene. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 3(1965), 767-776.
34. A. C. Albertsson, Long-Term Properties of polyolefins. Springer-Verlag, Berlin. 2004.
35. Karger-Kocsis, Polypropylene: An A-Z reference. Kluwer Academic Publishers, London. 1999.
36. P. B. Rim, J. P. Runt, Melting behavior of crystalline/compatible polymer blends: Poly( t-caprolactone) /Poly (styrene-co-acrylonitrile). *Macromolecules*. 16(1983), 762-678.
37. T. Nishil, T. T. Wang, Melting point depression and kinetic effects of cooling on crystallization in poly(vinylidene fluoride)-Poly (methyl methacrylate) Mixtures. *Macromolecules*. 8(1975), 909-915.
38. J. Runt, R. B. Rim, S. E. Howe, Melting point elevation in compatible polymer. *Polym. Bull.* 11 (1984), 517-521.
39. S. Uppuluri, S. E. Keinath, D. A. Tomalia, P. R. Dvornic, Rheology of dendrimers. i. newtonian flow behavior of medium and highly concentrated solutions of polyamidoamine (PAMAM) dendrimers in ethylenediamine (EDA) solvent. *Macromolecules*. 31(1998), 4498-4510.
40. C. E. Corcione, M. Frigione, A novel procedure able to predict the rheological behavior of trifunctional epoxy resin/hyperbranched aliphatic polyester mixtures. *Polym. Test.* 28(2009), 830-835.
41. E. Mackay, T. T. Dao, A. Tuteja, D. L. Ho, B. Van Horn, H. Kim, C. J. Hawker, Nanoscale effects leading to non-einstein-like decrease in viscosity. *Nat. Mater.* 2(2003), 762-766.
42. I. Bodnar, A. S. Silva, Y. H. Kim, N. J. Wagner, Structure and rheology of hyperbranched and dendritic polymers. ii. effects of blending acetylated and hydroxy-terminated poly(propyleneimine) dendrimers with aqueous poly(ethylene oxide) solutions. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 38(2000), 874-882.
43. Y. Hong, J. J. Cooper-White, M. E. Mackay, A novel processing aid for polymer extrusion: rheology and processing of polyethylene and hyperbranched polymer blends. *J. Rheol.* 43(1999), 781-794.
44. C. J. Hawker, P. J. Farrington, M. E. Mackay, K. L. Wooley, J. M. J. Frechet, Molecular ball bearings: the unusual melt viscosity behavior of dendritic macromolecules. *JACS*. 117(1995), 4409-4410.
45. A. L. Andrad, C. M. Nunez, B. S. Chiou, S. A. Khan, Rheology of concentrated solutions of hyperbranched polyesters. *Polym. Eng. Sci.* 42(2002), 2065-2071.
46. B. J. Anderson, C. F. Zukoski, Rheology and microstructure of an unentangled polymer nanocomposite melt. *Macromolecules*. 41(2008), 9326-9334.
47. S. L. Wunder, S. Ramachandran, C. R. Gochanour, M. Weinberg, Rheology of phase separation in anisotropic melt polymers. *Macromolecules* 19(1986), 1696-1702.
48. T. T. Hsieh, C. Tiu, G. P. Simon, Melt rheology of aliphatic hyperbranched polyesters with various molecular weights. *Polymer*. 42(2001), 1931-1939.
49. A. Hempenius, W. F. Zoetelief, M. Gauthier, M. Moller, Melt rheology of arborescent graft polystyrenes. *Macromolecules*. 31(1998), 2299-2304.
50. E. Van Ruymbeke, M. Kapnistos, D. Vlassopoulos, T. Huang, D. M. Knauss, Linear melt rheology of pom-pom polystyrenes with unentangled branches. *Macromolecules*. 40(2007), 1713-1719.
51. E. Van Ruymbeke, C. Bailly, R. Keunings, D. Vlassopoulos, A general methodology to predict the linear rheology of branched polymers. *Macromolecules*. 39(2006), 6248-6259.