

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال بیست و یکم، شماره ۶،

صفحه ۴۷۶-۴۷۱، ۱۳۸۷

ISSN : 1016-3255

مقایسه خواص نانوکامپوزیت های پلی یورتانی تهیه شده به دو روش مختلف

محمد برمر*، مهدی باریکانی، مجتبی فریدون نیا

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

دریافت: ۸۷/۳/۱۲، پذیرش: ۸۷/۱۰/۸

چکیده

در این پژوهش، ابتدا یک مدل الاستومر پلی یورتانی بر پایه پلی تترامتیلن گلیکول، ۴،۲- تولوئن دی ایزوسیانات و ۴،۱- بوتان دی ال، به عنوان رزین پایه انتخاب شد. سپس، دو نمونه نانوکامپوزیت پلی یورتانی به دو روش مختلف، پلیمر شدن در جا و بین لایه ای شدن مذاب تهیه شد. برای ساخت این نانوکامپوزیت ها از خاک رس اصلاح شده تجاری کلویزیت 30B به مقدار ۰/۴ درصد وزنی استفاده شد. خواص نمونه های تهیه شده به روش پراش پرتو X، آزمون کشش، تجزیه گرمایی و نیز اندازه گیری سختی مطالعه شد. بر اساس نتایج، خواص گرمایی نانوکامپوزیت های تهیه شده بهتر از نمونه پلی یورتان خالص بود. روش فرایند بر خواص مکانیکی نمونه نانو کامپوزیت تهیه شده به روش مذاب اثر منفی داشت.

واژه های کلیدی

پلی یورتان، نانوکامپوزیت،

خاک رس اصلاح شده،

پلیمر شدن در جا،

بین لایه ای شدن مذاب

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

M.Barmar@ippi.ac.ir

Comparison between Properties of Polyurethane Nanocomposites Prepared by Two Different Methods

M. Barmar*, M. Barikani, and M. Fereidoonnia

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115

Received 1 June 2008, accepted 28 December 2008

Abstract

In this work, a thermoplastic polyurethane elastomer (TPUE) model based on polytetramethylene glycol, toluene diisocyanate and 1,4-butanediol was selected and synthesized. According to this model two types of polyurethane nanocomposites were prepared by in situ polymerization and melt intercalation procedures. The organo-modified nanoclay was used in nanocomposites samples in 0.4 weight percent level. The prepared nanocomposites were studied by WAXD, tensile and thermal analysis. Thermal properties of the nanocomposites were higher than those of pure polyurethane elastomers. Nanocomposites prepared via melt intercalation method showed a lower tensile strength and hardness than those prepared through in situ polymerization method.

Key Words

polyurethane, nanocomposite, modified clay, in situ polymerization, melt intercalation

(* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: M.Barmar@ippi.ac.ir

مقدمه

الاستومرهای گرمانرم پلی‌یورتانی (TPUE)، جزو الاستومرهای بسیار کارآمد هستند که در زمینه‌های مختلفی از جمله پوشش، لیاف، فیلم، تخت کفش، پوشش سیم و شیلنگ کاربرد دارند [۱]. این مواد از لحاظ ریزساختاری متشکل از دو فاز ناسازگار سخت و نرم هستند [۲]. به دلیل این ساختار، الاستومرهای پلی‌یورتانی خواصی هم چون کشسانی بسیار خوب، استحکام مکانیکی قابل قبول و مقاومت سایشی بسیار زیاد را به طور هم زمان ارائه می‌دهند، این در حالی است که سختی آنها نیز قابل کنترل است. پایداری کم پلی‌یورتان‌ها در دماهای زیاد و اشتعال‌پذیری از نقاط ضعف آنهاست [۳]. یکی از روش‌های مهم بهبود خواص گرمایی الاستومرهای پلی‌یورتانی، استفاده از ذرات معدنی از جمله خاک رس است. زمانی که استفاده از این ذرات منجر به ایجاد ساختار یک نانوکامپوزیت شود، محصولات به دست آمده، خواص مکانیکی و گرمایی قابل توجهی نشان می‌دهند. این بهبود خواص ناشی از برهم کنش سطحی بسیار قوی بین زمینه و صفحات سیلیکاتی خاک رس است [۴] که باعث تغییر در دینامیک مولکولی [۵،۶] و بلورینگی پلیمر می‌شود [۷].

در سال‌های اخیر، کارهای پژوهشی زیادی روی نانوکامپوزیت‌های پلیمری، از جمله نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی انجام شده است. Gunes و همکاران [۸] اثر اندازه ذرات نانودوده، کاربرد سیلیکون و نانولیاف کربنی را روی خواص حافظه شکلی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی بررسی کردند. در پژوهشی دیگر، نانوکامپوزیت پلی‌یورتانی حاوی اکسید تیتان تهیه شده با روش فراصوت، مطالعه شده است [۹].

Jiang و همکاران ابتدا مونت موریلونیت طبیعی را با متیلن - بیس - ارتوکلروآبیلین اصلاح کردند. سپس، چند نمونه نانوکامپوزیت را با استفاده از مقادیر مختلفی از خاک اصلاح شده مزبور، تهیه کردند. در بررسی خواص، نمونه حاوی ۹ درصد خاک رس اصلاح شده ۳۰۰ درصد افزایش در مدول ذخیره نشان داد [۱۰].

در کار پژوهشی دیگری، از خاک رس اصلاح شده و اصلاح نشده حین سنتز پلی‌یورتان‌های گرمانرم استفاده شد. این مواد با دو روش مختلف به پلی‌یورتان در حال سنتز اضافه شد. مطالعات انجام شده نشان داد که نانوکامپوزیت پلی‌یورتانی حاصل از افزودن خاک رس اصلاح شده، اضافه شده در مرحله نهایی سنتز الاستومر پلی‌یورتانی، بهترین خواص را ارائه می‌دهد [۱۱].

گروهی از پژوهشگران [۱۲] نیز با استفاده از روش تورم خاک رس اصلاح شده در حلال، موفق به اعمال ۷ درصد خاک رس در زمینه

پلی‌یورتان به شکل پراکنش کاملاً یکنواخت با ساختار ورقه‌ای شدند. نانوکامپوزیت‌های به دست آمده، افزایش قابل توجهی در خواص فیزیکی - مکانیکی نشان دادند.

Song و همکاران [۱۳] با تهیه یک مجموعه نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی - خاک رس اصلاح شده به روش پلیمر شدن در جا، متوجه اثر متقابل خاک رس اصلاح شده و اندازه قطعه‌های سخت پلی‌یورتانی شدند.

در پژوهشی دیگر [۱۴] نانوکامپوزیت پلی‌یورتانی از اختلاط پراکنش آبی ذرات نقره در مقیاس نانو با پلی‌یورتان‌های پراکنده شده در آب، ساخته شد. روش کار به شکل ریخته‌گری و تشکیل فیلم بود. افزایش قابل توجه در خواص مکانیکی و پایداری گرمایی نانوکامپوزیت پلی‌یورتانی تهیه شده، به بهبود مقدار بلورینگی و وجود ذرات نقره ارتباط داده شد.

گروه دیگری از پژوهشگران با بررسی سینتیک واکنش پلیمر شدن پلی‌یورتان به وسیله خاک رس اصلاح شده، دریافتند که سرعت واکنش پلیمر شدن با افزایش مقدار خاک رس، بیشتر می‌شود [۱۵].

هم‌چنین، در یک کار مطالعاتی برای ساخت نانوکامپوزیت پلی‌یورتانی، از پیش‌پلیمر حاوی گروه‌های انتهایی ایزوسیاناتی و زنجیرافزای بوتان‌دی‌ال استفاده شد. با تغییر نسبت مولی گروه‌های ایزوسیاناتی به گروه‌های هیدروکسیل، مشخص شد، نسبت ۷۱ بیشترین بهبود خواص را نشان می‌دهد [۱۶].

در این پژوهش، آثار فرایند ساخت نانوکامپوزیت پلی‌یورتانی مطالعه و بررسی شده است. ابتدا یک مدل الاستومر گرمانرم انتخاب شد. سپس، از دو روش مختلف پلیمر شدن در جا و بین‌لایه‌ای شدن مذاب نمونه‌های نانوکامپوزیت پلی‌یورتانی تهیه شد. خواص نمونه‌های ساخته شده با الاستومر پلی‌یورتانی مدل مقایسه شد.

تجربی

مواد

پلی‌تترامتیلن‌اترگلیکول (PTMG) مورد استفاده به عنوان پلی‌ال با مشخصات وزن مولکولی متوسط عددی ۱۷۷۴ و عدد هیدروکسیل ۶۳ از مرکز تحقیق و توسعه شرکت پتروشیمی اراک (پویش) تهیه شد. ۴،۲- تولوئن‌دی‌ایزوسیاناتات از شرکت Aldrich و ۴،۱- بوتان‌دی‌ال از شرکت Merck خریداری شد. هم‌چنین، از خاک رس اصلاح شده با نام تجاری کلویزیت 30B (Cloisite 30B) (شکل ۱)، محصول شرکت

از زمان تقریبی ۱۰ min مخلوط در حال واکنش که افزایش در گرانی و را نشان می‌داد، با قالب تغلونی ریخته‌گری شد. برای تکمیل نهایی واکنش، قالب به مدت ۲۰ h در گرم‌خانه با دمای ۱۱۰°C قرار گرفت.

تهیه نمونه‌های نانوکامپوزیت پلی‌یورتانی

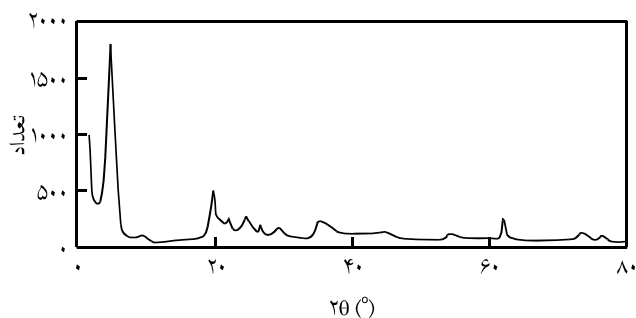
پیش از تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی، ابتدا خاک رس اصلاح شده تجاری 30B (که در آن T نشان‌گر یک زنجیر هیدروکربنی شامل ۶۵ درصد C_{18} ، ۳۰ درصد C_{16} و ۵ درصد C_{14} است). در روش تهیه نانوکامپوزیت به روش پلیمر شدن در جا، ابتدا مقدار ۰/۲۸ g (۴٪ در صد وزنی) خاک رس اصلاح شده به پلی‌ال اضافه شد. سپس، عمل اختلاط به منظور پراکنش خاک رس اصلاح شده در پلی‌ال انجام شد. مخلوط مزبور مجدداً در گرم‌خانه خلاء قرار گرفت تا هر نوع رطوبت احتمالی از سامانه جدا شود. بقیه مراحل سنتز همانند سنتز الاستومر گرمانرم پلی‌یورتانی تکرار شد.

برای تهیه نانوکامپوزیت پلی‌یورتانی به روش بین لایه‌ای شدن، ۰/۴ در صد وزنی خاک رس اصلاح شده به الاستومر گرمانرم سنتز شده در دستگاه مخلوط‌کن داخلی Haake اضافه شد. شرایط اختلاط شامل دور ۶۰ rpm، دمای ۱۳۵°C و مدت زمان ۶ min بود. پارامتر پرکنندگی برابر ۰/۸ در نظر گرفته شد.

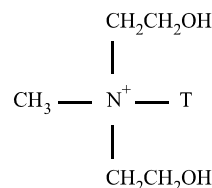
نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به روش پلیمر شدن در جا و بین لایه‌ای شدن مذاب به ترتیب SPU و HPU نام‌گذاری شدند.

نتایج و بحث

در شکل ۲ نمودار WAXD خاک رس اصلاح شده تجاری کلویزیت 30B نشان داده شده است. قله تیز در 2θ برابر ۴/۸ درجه مربوط به صفحات منظم خاک رس بلوری با فاصله لایه‌ای $d_{0,1}$ برابر ۷۸۶ nm



شکل ۲ - نمودار WAXD خاک رس اصلاح شده تجاری کلویزیت 30B.



شکل ۱ - فرمول کلی ساختار شیمیایی خاک رس اصلاح شده تجاری کلویزیت 30B (که در آن T نشان‌گر یک زنجیر هیدروکربنی شامل ۶۵ درصد C_{18} ، ۳۰ درصد C_{16} و ۵ درصد C_{14} است).

Southern Clay Products به عنوان نانوذرات استفاده شد.

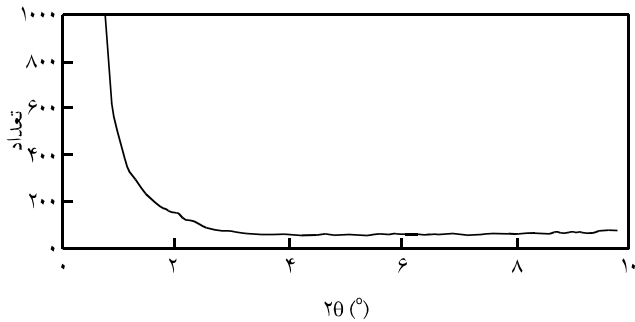
دستگاه‌ها و روش‌ها

آزمایش پراش پرتو X به وسیله دستگاه Philips XPERT با تابش $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) انجام شد. آزمون XRD در دو حالت، مرحله ۰/۰۲ درجه و سرعت ۷/۲ درجه بر دقیقه در زاویه $2\theta > 10^\circ$ و مرحله ۰/۰۲ درجه و سرعت ۰/۳ درجه بر دقیقه در زاویه $2\theta > 10^\circ$ انجام شد. برای آزمون کشش، دستگاه MTS مدل 10 M به کار گرفته شد. آزمون‌ها مطابق با استاندارد 3 DIN 53504 Type 3 تهیه شدند. سرعت دستگاه کشش ۲۰ mm/min، معادل ۲۰۰ درصد در دقیقه تنظیم شد. پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی به وسیله دستگاه تجزیه گرمایی PL-STA مطالعه شد. سرعت افزایش دما ۱۰°C/min انتخاب شد. برای اندازه‌گیری سختی از دستگاه سختی‌سنج لاستیک Durometer با سنج شوره A استفاده شد. نمونه‌های مورد آزمایش، مطابق استاندارد ISO R 868 (معادل DIN 53505) تهیه شدند.

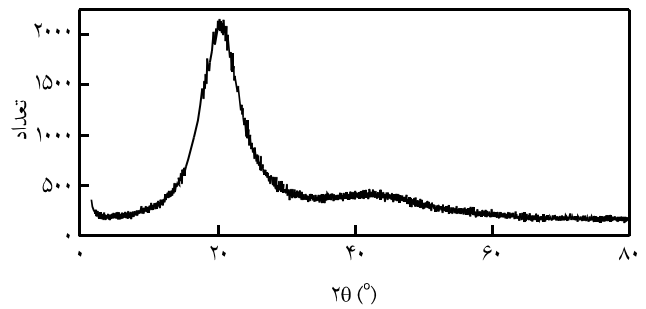
سنتز الاستومر گرمانرم پلی‌یورتانی

الاستومر گرمانرم پلی‌یورتانی به روش پیش پلیمر شدن [۱۷] تهیه شد. باید توجه داشت که از مواد اولیه پلی‌ال، دی‌ایزوسیانات و زنجیرافزا با نسبت مولی ۲/۳/۱ استفاده شد. به عبارت دیگر، ۵۰ g از PTMG، ۱۴/۷۵ g تولوئن دی‌ایزوسیانات و ۴،۱۵/۰۷ g بوتان دی‌ال با یک دیگر واکنش دادند. مواد اولیه پیش از واکنش باید کاملاً رطوبت‌گیری شوند. پلی‌ال به مدت ۱ h در دمای ۷۵°C در خلاء دینامیک خشک شد. هم‌چنین، شرایط رطوبت‌گیری شامل دمای ۶۰°C و زمان ۱ h برای زنجیرافزا اعمال شد.

ظرف شیشه‌ای واکنش که مجهز به هم‌زن مکانیکی بود، داخل حمام روغن ۹۰°C قرار داشت. در طول واکنش جریان ثابتی از گاز نیتروژن خشک از راکتور عبور داده شد. زمان تشکیل پیش‌پلیمر ۱۰۰ min بود. سپس برای تکمیل واکنش، زنجیرافزا به سامانه واکنش اضافه شد. پس



شکل ۵- نمودار WAXD نانوکامپوزیت پلی‌یورتانی تهیه شده به روش بین لایه‌ای شدن مذاب (HPS).



شکل ۳- نمودار WAXD الاستومر گرمانرم پلی‌یورتانی (PU).

Meng و همکاران [۲۰] در کاری مشابه دو نمونه صنعتی TPUE بر پایه پلی‌اتر با کلویزیت 30B را در مخلوط کن داخلی مخلوط کرده و به یک ساختار نانوکامپوزیت ورقه‌ای دست یافتند. این پژوهشگران تنش برشی زیادی را که در اثر گرانیروی زیاد مذاب ایجاد می‌شود، دلیل ورقه‌ای شدن خاک رس اصلاح شده با کلویزیت 30B در زمینه پلی‌یورتانی عنوان کردند.

نتایج مربوط به آزمون کشش پلی‌یورتان خالص و نانوکامپوزیت‌های تهیه شده در جدول ۱ خلاصه شده است.

نانوکامپوزیت پلی‌یورتانی SPU مقادیر مدول و استحکام کششی بیشتری نسبت به نمونه پلی‌یورتانی خالص نشان می‌دهد. دلیل این رفتار می‌تواند ناشی از تقویت‌کنندگی خاک رس ورقه‌ای شده و اتصال قوی (از نوع فیزیکی یا شیمیایی) بین لایه‌های خاک رس و پلی‌یورتان باشد. عامل اصلاح‌کننده آلی خاک رس حاوی هیدروکسیل است، این گروه عامل مستعد واکنش با ایزوسیانات حین پلیمر شدن و تشکیل پیوند یورتانی است.

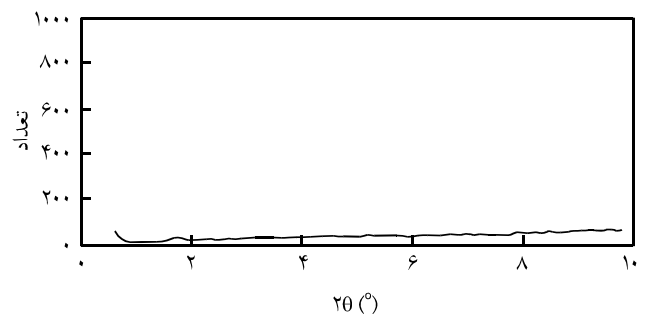
اما نمونه نانوکامپوزیت پلی‌یورتانی تهیه شده به روش بین لایه‌ای شدن مذاب (HPU) به طور کلی رفتار ضعیف‌تری حتی نسبت به پلی‌یورتان خالص نشان می‌دهد. در این جا برهم کنش ذرات خاک رس

جدول ۱- نتایج آزمون کشش پلی‌یورتان خالص و نانوکامپوزیت‌های تهیه شده.

نام نمونه	استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول نهایی (%)	انرژی شکست (J/m ²)	مدول کشسانی (MPa)
PU	۸۴	۱۷۴۲	۵/۳۲ × ۱۰ ^۴	۲/۴۲
SPU	۱۱۷	۱۲۴۷	۴/۹۷ × ۱۰ ^۴	۳/۱۶
HPU	۲/۸	۱۱۱۳	۱/۵۹۱ × ۱۰ ^۴	۱/۷۵

است. این داده، با برگه مشخصات فنی ارائه شده از سوی شرکت سازنده، تطابق خوبی را نشان می‌دهد. در شکل ۳ نیز نمودار WAXD پلی‌یورتان خالص نشان داده شده است. در این نمودار قله‌ای پهن در نزدیکی ۲θ برابر ۲۰ درجه مشاهده می‌شود که به برهم کنش‌های متقابل برد کوتاه بین زنجیرها در بخش سخت پلی‌یورتان مربوط می‌شود. عدم وجود قله تیز در این نمودار نشان‌گر عدم وجود نواحی بلوری و نبود نظم در دامنه طولانی است. در هر دو شکل طیف مربوط در فاصله زاویه‌ای بین صفر تا ۸۰ گرفته شده است [۱۸، ۱۹].

نمودارهای WAXD مربوط به نمونه‌های نانوکامپوزیت پلی‌یورتانی در شکل‌های ۴ و ۵ مشاهده می‌شود. در نانوکامپوزیت تهیه شده به روش پلیمر شدن در جا (شکل ۴)، تنها قله‌ای کوچک در ۲θ برابر ۱۷ درجه با فاصله لایه‌ای از ۵/۲ nm دیده می‌شود. این امر نشان‌گر آن است که تنها بخش کمی از خاک رس فاصله خود را حفظ کرده و بقیه آن پراکنده شده‌اند که این فاصله لایه‌ای از بین رفته است. در نمودار مربوط به نانوکامپوزیت تهیه شده به روش اختلاط مذاب (شکل ۵) هیچ قله قابل توجهی مربوط به ساختار بین لایه‌ای خاک رس مشاهده نمی‌شود، که این امر حاکی از پراکنش خوب و ورقه‌ای شدن خاک رس حین اختلاط مذاب است.



شکل ۴- نمودار WAXD نانوکامپوزیت پلی‌یورتانی تهیه شده به روش پلیمر شدن در جا (SPU).

[۲۱-۲۳]. در این جا نیز پایداری گرمایی SPU بیشتر از HPU است. همان طور که در بخش قبل نیز بیان شد، ایجاد اتصالات قوی کووالانسی در نمونه‌های SPU به کارایی خاک رس کمک می‌کند. از طرف دیگر، ایجاد شکست در زنجیرهای پلی‌یورتانی حین فرایند تهیه HPU و عدم وجود پیوندهای کووالانسی بین ذرات خاک رس و زمینه زمینه پلی‌یورتانی دلیل پایداری کمتر HPU نسبت به SPU است.

نتیجه گیری

یک مدل الاستومر گرمانرم پلی‌یورتانی بر پایه پلی‌تترامتیلن گلیکول، تولوئن دی‌ایزوسیانات و بوتان دی‌ال نرمال در نظر گرفته شد. دو نانوکامپوزیت پلی‌یورتانی بر اساس فرمول بندی مزبور و با روش‌های پلیمر شدن در جا و بین لایه‌ای شدن مذاب، حاوی ۰/۴ درصد وزنی خاک رس اصلاح شده تهیه شد. بررسی‌های WAXD نشان دهنده نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی با ساختار بین لایه‌ای و ورقه‌ای بود. خواص مکانیکی و گرمایی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده مطالعه شد. نانوکامپوزیت پلی‌یورتانی تهیه شده به روش پلیمر شدن در جا، نسبت به نمونه پلی‌یورتانی خالص خواص مکانیکی و گرمایی بهتری را نشان داد. خواص کششی نانوکامپوزیت پلی‌یورتانی تهیه شده به روش بین لایه‌ای شدن مذاب، از نمونه پلی‌یورتان خالص ضعیف تر بود. دلیل این رفتار می‌تواند ناشی از تخریب زنجیرهای پلی‌یورتانی در مخلوط کن داخلی، در اثر اعمال تنش‌های برشی و گرما باشد. نتایج سختی این موضوع را تأیید می‌کند. بهبود رفتار گرمایی هر دو نانوکامپوزیت تهیه شده، به ایجاد مانع برای انتقال گرما و جرم به وسیله لایه‌های سیلیکاتی خاک رس پراکنده شده در زمینه پلی‌یورتانی مربوط می‌شود.

مراجع

1. Yamasaki S., Nishiguchi D., Kojio K., and Furukawa M., Effects of Aggregation Structure on Rheological Properties of Thermoplastic Polyurethanes, *Polymer*, **48**, 4793-4803, 2007.
2. Vega-Baudrit J., Sibaja-Ballester M., Vazquez P., Torregrosa-Macia R., and Martin-Martinez J.M., Properties of Thermoplastic Polyurethane Adhesives Containing Nanosilicas with Different Specific Surface Area and Silanol Content, *Int. J. Adhes.*, **27**, 469-479, 2007.
3. Krol P., Synthesis Methods, Chemical Structures and Phase Structures of Linear Polyurethanes. Properties and Applications of Linear Polyurethanes in Polyurethane Elastomers, Copolymers and Ionomers, *Prog. Mater. Sci.*, **52**, 915-1015, 2007.
4. Sinha Ray S. and Okamoto M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539-1641, 2003.
5. Lu H. and Nutt S., Restricted Relaxation in Polymer Nanocom-

جدول ۲ - نتایج پایداری گرمایی نمونه‌های پلی‌یورتان خالص و نانوکامپوزیت‌های به دست آمده.

نمونه	PU	SPU	HPU
T _{۹۵} (°C)	۲۵۸	۲۷۶	۲۷۱

اصلاح شده با زمینه پلیمری، برخلاف SPU صرفاً فیزیکی است. از طرف دیگر، فرایند بین لایه‌ای شدن مذاب که در شرایط دمایی زیاد و اعمال تنش مکانیکی قابل توجه انجام می‌شود، باعث تخریب زنجیرهای پلی‌یورتان شده است، بنابراین خواص کششی افت می‌کند. چنین پدیده‌ای از سوی سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است [۱۹،۲۰]. نتایج حاصل از آزمون سختی برای نمونه‌های PU، SPU و HPU به ترتیب مقادیر ۵۰، ۵۲ و ۳۷/۵ شور A است. همان طور که از این نتایج مشخص است وجود ذرات خاک رس اصلاح شده باعث افزایش سختی در نمونه SPU نسبت به نمونه PU خالص شده است. هر چند برای نمونه HPU نیز انتظار افزایش سختی می‌رود، اما به دلیل تخریب پلی‌یورتان در فرایند اختلاط مذاب، سختی کاهش یافته است. این امر با نتایج حاصل از آزمون کشش نیز تطابق دارد.

پایداری گرمایی نمونه‌های پلی‌یورتان خالص و نانوکامپوزیت‌های مربوط نیز به وسیله آزمون TGA مطالعه و بررسی شده است. بدین منظور T_{۹۵}، یعنی دمایی که در آن نمونه ۹۵ درصد وزن خود را حفظ کرده است، به عنوان معیار پایداری گرمایی در نظر گرفته شده است. نتایج حاصل در جدول ۲ گزارش شده است.

همان طور که از اطلاعات مندرج در جدول ۲ مشخص است، نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی پایداری گرمایی قابل توجهی نسبت به پلی‌یورتان خالص نشان می‌دهند. با پراکنش و ورقه‌ای شدن لایه‌های خاک رس در زمینه پلی‌یورتان، این لایه‌ها به عنوان عایقی قوی و سد انتقال جرم در برابر محصولات فرار حاصل از تخریب عمل می‌کند

- posites Near the Glass Transition, *Macromolecules*, **36**, 4010-4016, 2003.
6. Kuppa V. and Manias E., Dynamics of Poly(ethylene oxide) in Nanoscale Confinements: A Computer Simulations Perspective, *J. Chem. Phys.*, **118**, 3421-3429, 2003.
 7. Liu X. and Wu Q., Non-isothermal Crystallization Behavior of Polyamide 6/Clay Nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1383-1389, 2002.
 8. Gunes S., Cao F., and Jana S.C., Evaluation of Nanoparticulate Fillers for Development of Shape Memory Polyurethane Nanocomposites, *Polymer*, **49**, 2223-2234, 2008.
 9. Chen J., Zhou Y., Nan Q., Sun Y., Ye X., and Wang Z., Synthesis, Characterization and Infrared Emissivity Study of Polyurethane/TiO₂ Nanocomposites, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 9154-9158, 2007.
 10. Xiong J., Zheng Z., Jiang H., Ye S., and Wang X., Reinforcement of Polyurethane Composites with an Organically Modified Montmorillonite, *Compos., Part A: Appl. Sci. Manufact.*, **38**, 132-137, 2007.
 11. Pattanayak A. and Jana S.C., Synthesis of Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites of Reactive Nanoclay by Bulk Polymerization Methods, *Polymer*, **46**, 3275-3288, 2005.
 12. Chen-Yang Y.W., Lee Y.K., Chen Y.T., and Wu J.C., High Improvement in the Properties of Exfoliated PU/Clay Nanocomposites by the Alternative Swelling Process, *Polymer*, **48**, 2969-2979, 2007.
 13. Song M., Xia H.S., Yao K.J., and Hourston D.J., A Study on Phase Morphology and Surface Properties of Polyurethane/Organoclay Nanocomposite, *Eur. Polym. J.*, **41**, 259-266, 2005.
 14. Chih-Wei C., Shan-Hui H., Chang H., Sheng-Mao T., and Hong-Ru L., Enhanced Thermal and Mechanical Properties and Biostability of Polyurethane Containing Silver Nanoparticles, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 1017-1024, 2006.
 15. Kim D.S., Kim J.T., and Woo W.B., Reaction Kinetics and Characteristics of Polyurethane/Clay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 1641-1647, 2005.
 16. Pattanayak A. and Jana S.C., High-Strength and Low-Stiffness Composites of Nanoclay-Filled Thermoplastic Polyurethanes, *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 1532 - 1539, 2005.
 17. Barikani M. and Barmar M., Thermoplastic Polyurethane Elastomers: Synthesis, and Study of Effective Structural Parameters, *Iran. Polym. J.*, **5**, 231-235, 1996.
 18. Utracki L.A., *Clay-containing Polymeric Nanocomposites*, Rapra Technology, UK, Chap. 1, 2004.
 19. Finnigan B., Martin D., Halley P., Truss R., and Campbell K., Morphology and Properties of Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites Incorporating Hydrophilic Layered Silicates, *Polymer*, **45**, 2249-2260, 2004.
 20. Meng X., Dua X., Wang Z., Bi W., and Tang T., The Investigation of Exfoliation Process of Organic Modified Montmorillonite in Thermoplastic Polyurethane with Different Molecular Weights, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 1815-1821, 2008.
 21. Wang F., *Polydimethylsiloxane Modification of Segmented Thermoplastic Polyurethanes and Polyureas*, PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, 1998.
 22. Solurski S., Benali S., Rochery M., Devaux E., Alexandre M., Monteverde F., and Dubois P., Synthesis of a Polyurethane/Clay Nanocomposite Used as Coating: Interactions between the Counterions of Clay and the Isocyanate and Incidence on the Nanocomposite Structure, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 238-244, 2005.
 23. Kim P.S., Kim J.T., and Woo W.B., Reaction Kinetics and Characteristics of Polyurethane/Clay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 1641-1647, 2005.