

RAZISKAVE MODIFICIRANIH KOMPOZITOV IZ POLIPROPILENA IN TALKA

INVESTIGATIONS OF MODIFIED POLYPROPYLENE AND TALC COMPOSITES

Matjaž Denac¹, Vojko Musil², Matjaž Makarovič³, Črtomir Stropnik¹

¹Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova 17, 2000 Maribor

²Univerza v Mariboru, EPF Maribor, Inštitut za tehnologijo, Razlagova 14, 2000 Maribor

³Zavod za gradbeništvo, Laboratorij za polimerne materiale, Dimičeva 12, 1000 Ljubljana

Prejem rokopisa – received: 1998-11-10; sprejem za objavo – accepted for publications: 1999-03-22

V razvoju novih polimernih materialov zavzemajo pomembno mesto polimerni kompoziti, proizvedeni iz polipropilena (PP). Preučevali smo kompozite iz PP in talka, površinsko obdelanega z aminosilani, in polimernega modifikatorja. Kompoziti so vsebovali 12 vol.% obdelanega talka in do 10 vol.% blokkopolimerov poli-(stiren-b-etilen-co-butilen-b-stirena) (SEBS) različnih molskih mas, SEBS, grafitiranega z maleinanhidridom (SEBS-gMA), ali PP, grafitiranega z maleinanhidridom (PP-gMA). Vzorce smo pripravili preko taline v Brabenderjevem gnetilniku in s stiskanjem v plošče na laboratorijski stiskalnici. Kompozite PP/talc/SEBS-gMA in PP/talc/PP-gMA smo pripravili tudi pri različnih časih gnetenja. V delu so komentirani rezultati meritev predelovalnih lastnosti (torzijski moment mešanja), mehanskih lastnosti (natezne lastnosti, zarezna udarna žilavost) in študija morfologije v odvisnosti od sestave in tehnoloških pogojev priprave kompozitov.

Ključne besede: polipropilen, talk, polimerni modifikator, polimerni kompoziti

Polymer composites based on polypropylene (PP) play an important role in the development of new polymeric materials. Composites of PP, surface treated talc and polymer modifier were investigated. The composites contained 12 vol.% of treated talc and up to 10 vol.% of poly-(styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene) block copolymers (SEBS) of different molecular weights, SEBS grafted with maleic anhydride (SEBS-gMA) or PP grafted with maleic anhydride (PP-gMA). Samples were prepared by melt-mixing in a Brabender kneading chamber and were compression molded into plates on a laboratory press. PP/talc/SEBS-gMA and PP/talc/PP-gMA composites were also prepared at different kneading durations. The results of measurement on processing properties (torque), mechanical properties (tensile properties, notched impact strength) and the study of morphology are commented in this article as a function of composition and technological conditions of composites preparation.

Key words: polypropylene, talc, polymer modifier, polymer composites

1 UVOD

V primerjavi z nemodificiranimi polimernimi materiali prinaša uporaba polimernih kompozitov znatne ekonomske in ekološke prednosti. Med kompoziti se zlasti odlikujejo tisti na osnovi polipropilena (PP) z anorganskimi polnili. Vedno večje povpraševanje po posebnih izdelkih iz teh materialov za uporabo v gradbeništvu in transportu zahteva raziskave in razvoj polimernih kompozitov z izboljšanimi lastnostmi. Večje zanimanje za medfazne modifikatorje v polimernih kompozitih je posledica več dejavnikov, zlasti novih zahtev za izdelke iz kompozitnih materialov (izboljšana udarna žilavost, ne da bi pri tem prišlo do znižanja meje plastičnosti), ekonomskih ovir pri komercializaciji novo razvitih polimerov¹ in spoznanja, da imajo modificirani kompoziti boljše lastnosti kot novo sintetizirani polimeri.

V nasprotju z organskimi polnili je uporaba anorganskih v polimernih kompozitih omejena z njihovo naravo, kakor tudi z jakostjo interakcij na fazni meji polimer/polnilo. Pri polimernih kompozitih iz PP in anorganskih polnil so interakcije na faznih mejah zelo šibke zaradi nepolarnosti polimerne matrične faze.

Polarnost polimerne faze lahko povečamo na več načinov. Zelo razširjena je uporaba komponent, ki vsebujejo reaktivne polarne funkcionalne skupine, najpo-

gosteje nenasičene kisline in njihove derivate, zlasti maleinanhidrid (MA). Klasični primer polimera, modificiranega z MA, je PP-gMA, ki so ga v preteklosti uspešno uporabljali za izboljšanje mehanskih lastnosti polimernih kompozitov z anorganskimi polnili¹⁻⁶. Žal pa ima reakcija pripojitve MA na PP tudi slabosti, in sicer nizko konverzijo, zato se pri predelavi PP-gMA sproščajo strupeni plini nezreagirane MA, prav tako pa neporabljen katalizator v talini modificiranega PP negativno vpliva na mejo plastičnosti in povzroča povečanje termooksidativne degradacije⁷.

Na adhezijo med PP in polnili v kompozitih lahko vplivamo tudi z dodajanjem modifikatorjev. To so najpogosteje oligomerne organske spojine, ki se nahajajo na fazni meji in so orientirane tako, da povečajo stabilnost nastalega polimernega sistema. Kot zelo učinkoviti modifikatorji so znani tudi blokkopolimeri, pri katerih lahko na polarnost vplivamo z grafitiranjem MA. Avtorji navajajo⁸ več tipov modifikatorjev, ki se razlikujejo po učinkovitosti, zato je najbolje vplive za posamezne sisteme eksperimentalno določiti.

Pričujoč prispevek je del širših raziskav ternarnih kompozitov PP/polnilo/modifikator. V prvem delu raziskav smo preučili mehanske lastnosti in morfologijo kompozitov iz PP in talka v odvisnosti od koncentracije in površinske obdelave polnila. V drugem pa smo

Tabela 1: Uporabljeni materiali

Vrsta materiala	Oznaka	Trg. ime (proizvajalec)	Lastnosti
Polipropilen	PP	Novolen 1100 L (BASF)	MFI=6g/10min, $\rho=0,908\text{g/cm}^3$, $M_n=47.000^*$, $M_w/M_n=9,3^*$
Talk, površinsko obdelan z aminosilanom (2%)	T-V592	Talk Naintsch A-20 V592 (Luzenac)	velikost delcev (top cut)= 20 μm , $\rho=2,8\text{g/cm}^3$, specifična površina= 24000 m ² /g
Blokkopolimer poli-(stiren-b-etilen-co-butilen-b- stiren)	SEBS-1	Kraton G-1650 (Shell)	razmerje stiren/kavčuk=28/72, $\rho=0,91\text{g/cm}^3$, $M_n=92.400^*$, $M_w/M_n=1,19^*$
Blokkopolimer poli-(stiren-b-etilen-co-butilen-b- stiren)	SEBS-2	Kraton G-1651 (Shell)	razmerje stiren/kavčuk=33/67, $\rho=0,91\text{g/cm}^3$, $M_n=162.300^*$, $M_w/M_n=1,20^*$
Blokkopolimer poli-(stiren-b-etilen-co-butilen-b- stiren)	SEBS-3	Kraton G-1652 (Shell)	razmerje stiren/kavčuk=29/71, $\rho=0,91\text{g/cm}^3$, $M_n=65.900^*$, $M_w/M_n=1,07^*$
Blokkopolimer poli-(stiren-b-etilen-co-butilen-b-stiren), grafitiran z malein-anhidridom (2%)	SEBS-gMA	Kraton KG-1901 (Shell)	razmerje stiren/kavčuk=29/71, $\rho=0,91\text{g/cm}^3$, $M_n=47.300^*$, $M_w/M_n=1,55^*$
Polipropilen, grafitiran z malein-anhidridom (1%)	PP-gMA	Epolene E-43P (Eastman)	$\rho=0,93\text{g/cm}^3$

(* Vrednosti so bile določene z izključitveno kromatografijo)

študirali vpliv vrste, koncentracije in molske mase modifikatorjev, kakor tudi časa gnetenja na mehanske lastnosti in morfologijo kompozitov iz PP in talka, obdelanega z aminosilani.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

2.1 Uporabljeni materiali

Za pripravo kompozitov PP/obdelan talk in PP/obdelan talk/modifikator smo uporabili materiale, navedene v **tabeli 1**.

2.2 Priprava kompozitov

V Brabenderjevem gnetilniku smo pripravili binarne kompozite PP/obdelan talk in ternarne kompozite PP/obdelan talk/modifikator z 12 vol.% talka in modifikatorji SEBS, SEBS-gMA ali PP-gMA v koncentracijah 2,5, 5 in 10 vol.%. Gnetenje je potekalo pri temperaturi 200°C in vrtilni frekvenci rotorjev 50 min⁻¹. V gnetilno komoro smo najprej dodali polnilo in po 30s PP z modifikatorjem. Vzorce smo gnetli še 6 min, v primeru uporabljenih modifikatorjev SEBS-gMA oz. PP-gMA tudi 12 in 18 min. Talino smo za tem stisnili v plošče (debeline 1 in 4 mm) z laboratorijsko stiskalnico. Temperatura grelnih plošč je bila 220°C, tlak 100 bar, čas stiskanja za 1mm plošče 14 min, za 4 mm pa 9,5 min. Nato smo plošče hladili na zraku do sobne temperature.

2.3 Metode preiskav

Torzijski moment mešanja smo določili iz diagrama gnetenja v Brabenderjevem gnetilniku.

Natezne lastnosti smo izmerili z dinamometrom Zwick 147670 Z100/SN5A pri 23°C in s hitrostjo pomika prižem 2mm/min (ISO 527).

Zarezo udarno žilavost smo izmerili z aparatom Zwick z udarnim kladivom 0,5 J po Charpyju pri temperaturi 25°C (DIN 53453).

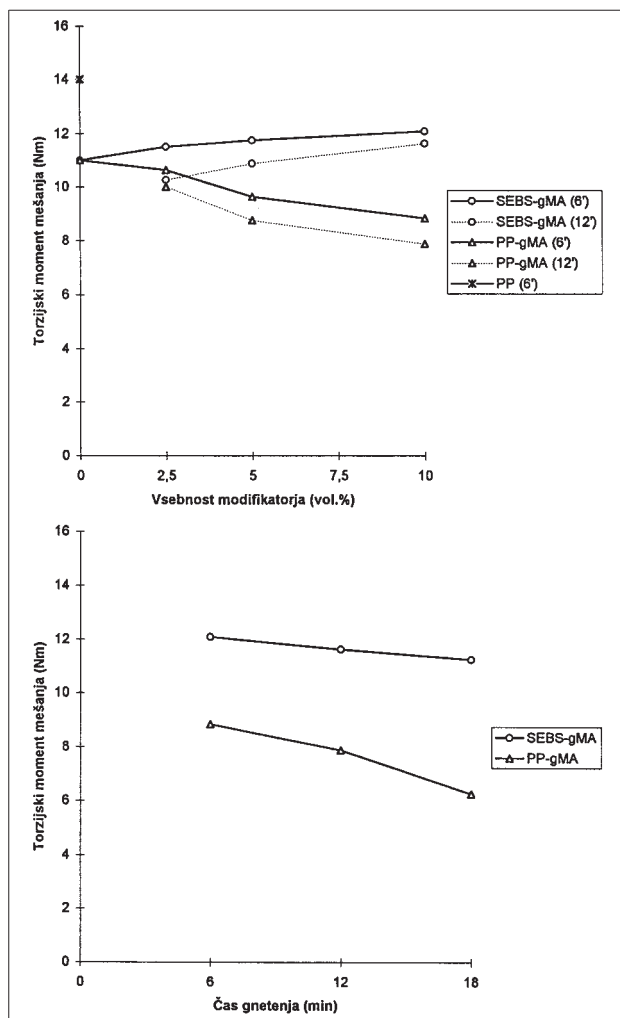
Morfološke preiskave smo opravili z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) Jeol JSM 840-A pri povečavi 2000- in 9000-krat ter pospeševalni napetosti 10 kV. Vzorce smo predhodno prelomili v tekočem dušiku, s ksilenom odstranili elastomerno fazo in lomno površino neparili z zlatom.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Torzijski moment mešanja se med gnetenjem v splošnem znižuje tako pri binarnih kot pri ternarnih kompozitih. Vrednosti se po 6 min bistveno ne spreminjajo, kar kaže na homogenost taline.

S povečano vsebnostjo polnila se torzijski moment mešanja binarnih kompozitov manjša, kar pripisujemo povečani medverižni razdalji, ki omogoča lažje drsenje verig v talini. Dodatek 12 vol.% talka zniža torzijski moment mešanja PP za okoli 20%.

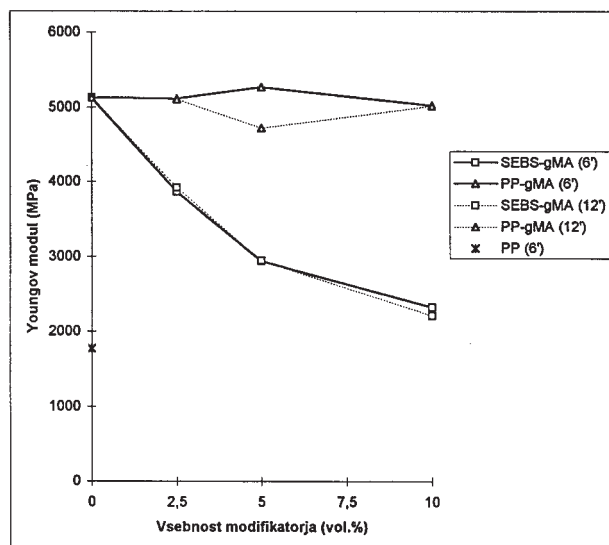
Ob dodatku modifikatorja h kompozitu PP/talk se spremeni adhezija in zato tudi sposobnost tečenja taline. PP-gMA še dodatno zniža torzijski moment mešanja, tako da je skupno znižanje pri dodanih 10 vol.% PP-gMA 35%, medtem ko ga SEBS zaradi elastomernih blokov zviša. Ternarni kompozit z 10 vol.% SEBS kljub povišanju vrednosti torzijskega momenta mešanja boljše teče kot čisti PP. Ugotovili smo tudi, da se sposobnost tečenja kompozitnega materiala pri dodanem SEBS in SEBS-gMA bistveno ne razlikuje.



Slika 1: Torzijski moment mešanja kompozitov PP/talk (12 vol.%), modificiranih s SEBS-gMA oz. PP-gMA; (a) v odvisnosti od sestave in časa mešanja in (b) v odvisnosti od časa mešanja pri vsebnosti modifikatorja 10 vol.%

Figure 1: Torque of PP/talc (12 vol.%) composites, modified with SEBS-gMA or PP-gMA; (a) as a function of composition and (b) as a function of mixing time at modifier content 10 vol.%

Časovna odvisnost torzijskega momenta mešanja ternarnih kompozitov je ponazorjena na **sliki 1a**. Že prej smo omenili zniževanje torzijskega momenta mešanja zaradi homogenizacije taline, ne smemo pa zanemariti še drugega dejavnika, to je degradacije. Torzijski moment mešanja po homogenizaciji taline ne doseže konstantne vrednosti, temveč se linearno znižuje zaradi termične degradacije uporabljenih polimerov. Naklon krivulje v diagramu torzijski moment mešanja v odvisnosti od časa pomeni hitrost degradacije. S **slike 1b** je razvidno, da kompozit PP/talk, modificiran s PP-gMA, v primerjavi s kompozitom, modificiranim s SEBS-gMA, močnejše degradira. Meritve torzijskega momenta kompozitov PP/talk/SEBS so potrdile znano dejstvo, da polimeri z višjo molsko maso težje tečejo.



Slika 2: Youngov modul kompozitov PP/talk (12 vol.%), modificiranih s SEBS-gMA oz. PP-gMA v odvisnosti od sestave in časa mešanja

Figure 2: Young's modulus of PP/talc (12 vol.%) composites, modified with SEBS-gMA or PP-gMA as a function of composition and mixing time

Youngov modul PP s povečano vsebnostjo talka linearno narašča zaradi vgrajevanja togega polnila (≈ 170 GPa)⁹.

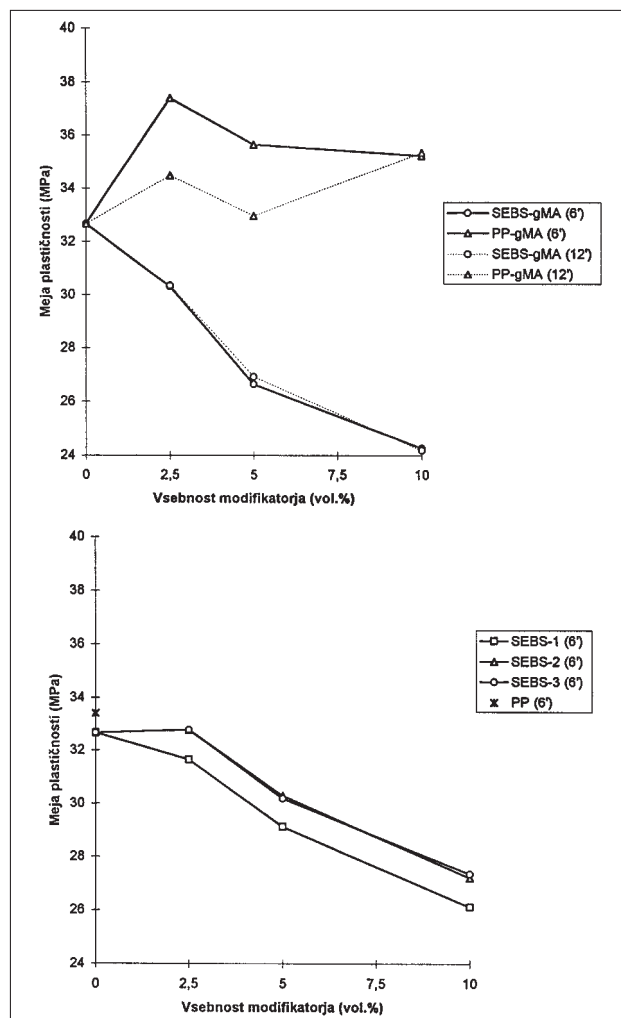
Dodatek PP-gMA k binarnemu kompozitu iz PP in talka Youngovega modula ne spremeni (**slika 2**). Rezultat je pričakovan, saj smo z dodatkom PP-gMA nadomestili PP, ki ima podobno togost. V primeru uporabljenega SEBS-gMA kot modifikatorja se Youngov modul s povečano vsebnostjo modifikatorja znižuje in pri 10 vol.% SEBS-gMA le za 20% preseže čisti PP. Daljši čas gnetenja ne vpliva na vrednost Youngovega modula.

Youngov modul PP/talk/SEBS kompozitov je med drugim odvisen od molske mase elastomerne komponente. Raziskave so pokazale¹⁰, da se s povečevanjem molske mase SEBS povečujejo tudi vrednosti Youngovega modula ternarnih kompozitov.

Meja plastičnosti je najpomembnejši pokazatelj interakcij med polimerno matriko in komponentami kompozita^{11,12}. Binarni kompoziti iz PP in talka so bili že podrobneje preučeni¹³. Omenimo le, da dodatek manjših množin talka mejo plastičnosti znižuje, pri vsebnosti talka nad 4 vol.% pa je vedenje odvisno od več dejavnikov. Dodatek 12 vol.% talka tipa V592 mejo plastičnosti znatno ne spremeni.

Pri ternarnih kompozitih se meja plastičnosti ob dodatku 2,5 vol.% PP-gMA zviša za okoli 15%, nadaljnje povečanje vsebnosti PP-gMA pa povzroči njeno zniževanje in je pri 10 vol.% dodanega PP-gMA skupno zvišanje 8% (**slika 3a**).

Podobno kot pri Youngovem modulu dodatek SEBS zniža mejo plastičnosti, še močnejše znižanje pa ugotovimo pri SEBS-gMA. Iz dobljenih rezultatov bi



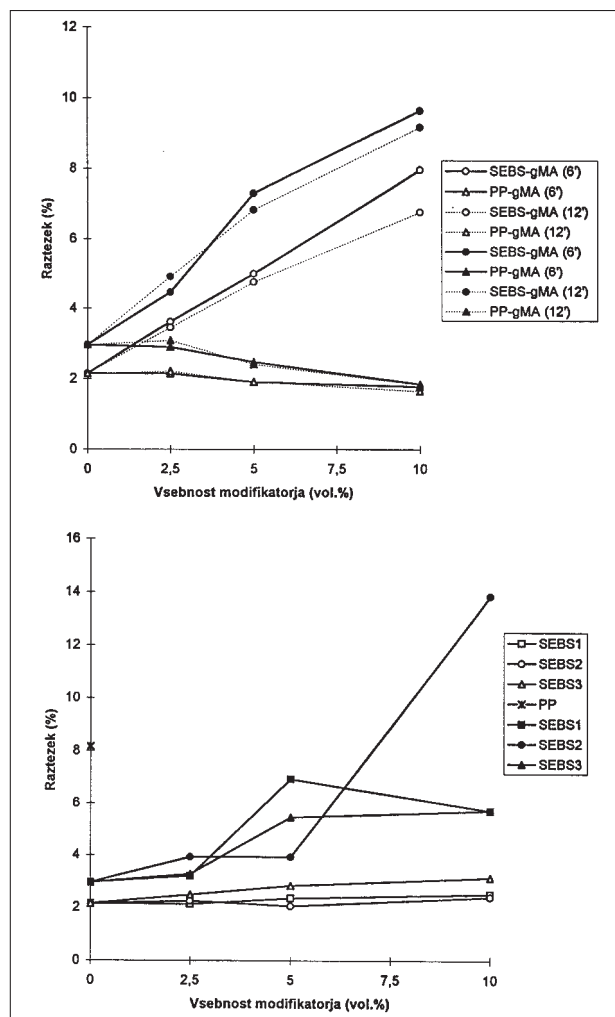
Slika 3: Meja plastičnosti kompozitov PP/talc (12 vol.%); (a) modificiranih s SEBS-gMA oz. PP-gMA v odvisnosti od sestave in časa mešanja, (b) v odvisnosti od vsebnosti in vrste modifikatorjev SEBS

Figure 3: Yield stress of PP/talc (12 vol.%) composites; (a) modified with SEBS-gMA or PP-gMA as a function of composition and mixing time, (b) as a function of volume fraction and type of SEBS modifiers

lahko sklepali na jakost adhezije, ki se niža od PP-gMA preko SEBS do SEBS-gMA.

Meritve so pokazale, da se pri koncentracijah modifikatorjev vrste SEBS nad 2,5 vol.% meja plastičnosti linearno zmanjšuje z enakim naklonom krivulje. Identično vedenje kompozitov s SEBS-2 in SEBS-3 kaže na to, da meja plastičnosti ni odvisna od molske mase, saj ima SEBS-2 2,5-krat višjo molsko maso kot SEBS-3 (slika 3b).

Meja plastičnosti se pri ternarnih kompozitih s PP-gMA pri daljšem času gnetenja zniža, kar pomeni poslabšanje adhezije, ki je lahko posledica degradacije, o kateri smo sklepali že iz meritev torzijskega momenta. Podaljšan čas gnetenja ternarnih kompozitov iz PP, talka in SEBS-gMA bistveno ne vpliva na mejo plastičnosti (slika 3a).



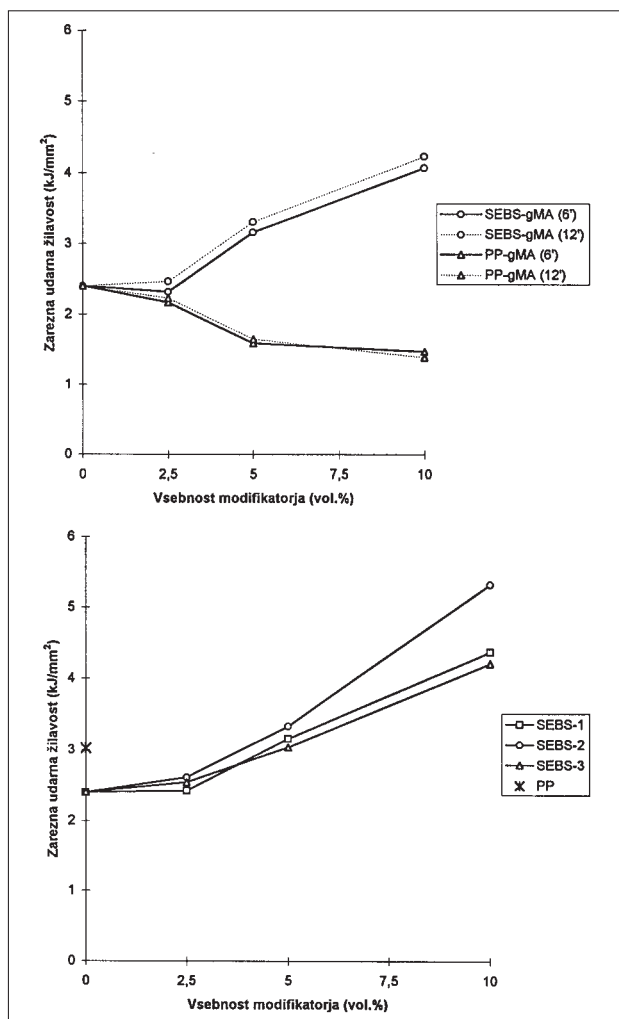
Slika 4: Raztezek na meji plastičnosti (○, △, □) in raztezek ob pretrgu (●, ▲, ■) kompozitov PP/talc (12 vol.%), modificiranih s SEBS-gMA oz. PP-gMA; (a) v odvisnosti od sestave in časa mešanja, (b) v odvisnosti od vsebnosti in vrste modifikatorjev SEBS

Figure 4: Yield strain (○, △, □) and strain at break (●, ▲, ■) of PP/talc (12 vol.%) composites; (a) modified with SEBS-gMA or PP-gMA as a function of composition and mixing time, (b) as a function of volume fraction and type of SEBS modifiers

Raztezki na meji plastičnosti in ob pretrgu so prikazani na sliki 4a. S povečano vsebnostjo SEBS-gMA kot modifikatorja se raztezek na meji plastičnosti povečuje, medtem ko povečana vsebnost PP-gMA vpliva na znižanje raztezka na meji plastičnosti. Podobno odvisnost najdemo tudi pri raztežku pri pretrgu, le da je znižanje v primeru dodatka PP-gMA izrazitejše.

Daljši čas gnetenja na vrednosti raztezkov na meji plastičnosti in raztezkov ob pretrgu pri kompozitih, modificiranih s PP-gMA, ne vpliva. Pri uporabljenem modifikatorju SEBS-gMA se vrednosti raztezkov zmanjšajo, zlasti pri vsebnostih nad 5 vol.%.

Vpliv molske mase SEBS na raztezek na meji plastičnosti po 6 min je prikazan na sliki 4b. Višja molska masa modifikatorja SEBS povzroči znižanje raztezkov na meji plastičnosti. Vpliv molske mase SEBS na raztezek ob pretrgu je nejasen zaradi relativno



Slika 5: Zarezna udarna žilavost kompozitov PP/talc (12 vol.%); (a) modificiranih s SEBS-gMA oz. PP-gMA, v odvisnosti od sestave in časa mešanja, (b) v odvisnosti od vsebnosti in vrste modifikatorjev SEBS

Figure 5: Notched impact strength of PP/talc (12 vol.%) composites; (a) modified with SEBS-gMA or PP-gMA, as a function of composition and mixing time, (b) as a function of volume fraction and type of SEBS modifiers

velikega sipanja eksperimentalnih podatkov (30%). Domnevamo, da se pri 10 vol.% modifikatorja SEBS višja molska masa izrazi v višjih vrednostih raztežka pri pretrgu, medtem ko odvisnost pri nižjih vsebnostih modifikatorja ni izrazita.

Zarezna udarna žilavost je prav tako pomemben pokazatelj adhezije in se navadno s povečano vsebnostjo polnila zmanjšuje¹⁴. Pri kompozitih iz PP in talka se je zarezna udarna žilavost zmanjšala za približno 20 %. S **slike 5a** je razvidno, da dodatek 2,5 vol.% modifikatorja le malo spremeni zarezno udarno žilavost, medtem ko je pri višjih vsebnostih vpliv modifikatorja precej večji. Spreminjanje je linearno; zarezna udarna žilavost se s povečano vsebnostjo PP-gMA znižuje, SEBS-gMA pa jo zvišuje. Povišanje zarezne udarne žilavosti v primeru

uporabljenega SEBS-gMA je tako veliko, da presega čisti PP kar za 40%.

Predhodne meritve so pokazale¹³, da površinska obdelava polnila poslabša adhezijo med polnilom in matriko. Presenetljiva je ugotovitev, da je žilavost ternarnih kompozitov s SEBS in SEBS-gMA identična. Tudi poslabšanje žilavosti kompozitov s PP-gMA ni bilo pričakovano v tolikšni meri. Po podatkih iz literature¹⁵ smo pričakovali reakcijo med aminosilani in maleinanhidridom in s tem povezano boljše adhezijo, ki bi se morala izražati tudi preko zarezne udarne žilavosti. Dobljeni rezultati nakazujejo, da je do reakcije prišlo samo v omejenem obsegu. Razlaga tovrstnega vpliva bo predmet naših nadaljnjih raziskav.

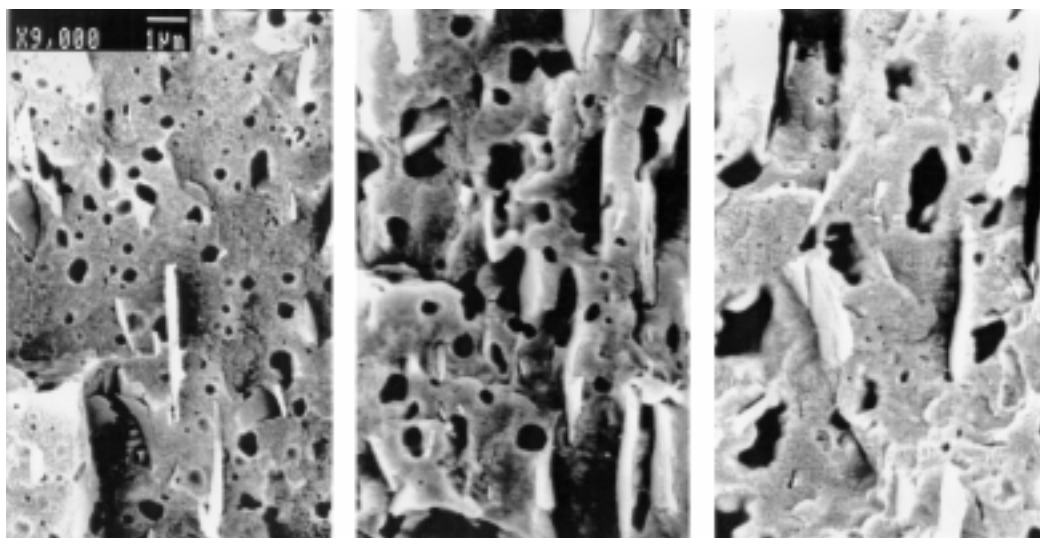
Odvisnost zarezne udarne žilavosti ternarnih kompozitov od časa gnetenja prikazuje tudi **slika 5a**. Povečan čas gnetenja izboljšuje homogenost taline, sočasno pa je kompozit dalj časa izpostavljen termični degradaciji. Pri SEBS-gMA prevlada vpliv boljše homogenizacije in po daljšem času gnetenja dobimo bolj žilav kompozit. Povečan čas gnetenja pomeni tudi daljši čas poteka kemijske reakcije, zato je povišanje zarezne udarne žilavosti lahko posledica "core-shell" morfologije, ki bi v tem primeru morala nastati v večjem obsegu. Pri PP-gMA sta oba vpliva uravnotežena. Videti je, da je pri nižjih vsebnostih modifikatorja vpliv homogenizacije močnejši, medtem ko se pri višjih koncentracijah zarezna udarna žilavost poslabša zaradi degradacije.

Vrednosti zarezne udarne žilavosti ternarnih kompozitov s SEBS-1, SEBS-3 in SEBS-gMA se bistveno ne razlikujejo, kar je verjetno posledica podobnih molskih mas. Najvišje vrednosti dobimo pri uporabi SEBS-2, ki ima približno 2,5-krat večjo molsko maso kot SEBS-3, zato lahko sklepamo, da višja molska masa poveča tudi zarezno udarno žilavost (**slika 5b**).

Morfologijo modificiranih kompozitov smo preučevali z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM), zaradi večje preglednosti pa smo elastomerno fazo odstranili s ksilenom. Morfologija ternarnih kompozitov s PP-gMA in SEBS-gMA je bila podrobneje predstavljena že predhodno¹⁰; omenimo le nastanek "core-shell" morfologije v primeru uporabljenega modifikatorja SEBS-gMA.

Mikroskopski posnetki ternarnih kompozitov s SEBS prikazujejo dobro adhezijo med polimerno matriko in delci polnila. Večina SEBS je v matriki naključno porazdeljena kot samostojni delci, le manjši del je vgrajen v polimerno matriko, kar se po obdelavi s ksilenom kaže kot nagubana površina.

Pri ternarnih kompozitih, modificiranih z 2,5 vol.% SEBS-1, SEBS-2 ali SEBS-3, je velikost nastalih delcev modifikatorja 0,5 μm . Pri višjih vsebnostih modifikatorjev SEBS-1 in SEBS-2 nastane močna koalescenca, zato nastanejo tudi večji delci SEBS (do 2 μm), medtem ko je v primeru uporabljenega SEBS-3 več delcev modifikatorja nespremenjene velikosti. Omenjeni pojav



Slika 6: SEM posnetki morfologij kompozitov; (a) PP/talc/SEBS-3 (78/12/10), (b) PP/talc/SEBS-1 (78/12/10) in (c) PP/talc/SEBS-2 (78/12/10)
Figure 6: Scanning electronic micrographs of composites; (a) PP/talc/SEBS-3 (78/12/10) (b) PP/talc/SEBS-1 (78/12/10) and (c) PP/talc/SEBS-2 (78/12/10)

je mogoče razložiti z različno molsko maso SEBS, posnetki pa so prikazani na **sliki 6**.

4 SKLEP

Preučevali smo kompozite iz PP in 12 vol.% obdelanega talka, modificirane s SEBS-i različnih molskih mas, SEBS-gMA ali PP-gMA. Določili smo torzijski moment mešanja, Youngov modul, mejo plastičnosti, raztezek na meji plastičnosti in ob pretrgu ter zarezno udarno žilavost. Ugotavljali smo vplive modifikatorjev SEBS-gMA in PP-gMA na sposobnost predelave, mehanske lastnosti in morfologijo kakor tudi odvisnost le-teh od časa mešanja. Pri kompozitih PP/talc, modificiranih s SEBS, smo ugotavljali vpliv molske mase modifikatorja na omenjene lastnosti, poleg tega pa smo izvedli še morfološke preiskave s SEM.

Ugotovili smo, da sta za polipropilenski kompozit z 12 vol.% talka najprimernejša modifikatorja SEBS-gMA in SEBS z najvišjo molsko maso; oba izboljšata žilavost in togost PP ob praktično nespremenjeni meji plastičnosti, medtem ko uporaba PP-gMA za omenjeni sistem ni primerna.

5 LITERATURA

- ¹ S. Wood, *Modern Plastics*, 67 (1990) 13, 58
- ² M. Brauer, K. Jahnichen, V. Muller, G. Zappenfeld, *Plaste und Kautschuk*, 35 (1988) 42
- ³ V. Wendt, *Acta Polymerica*, 39 (1988) 5, 260
- ⁴ J. Jančar, M. Kunner, J. Kolarik, v *Interfaces in Polymer, Ceramic and Metal Matrix Composites* (Hatsuo Ishida, ed.), Elsevier, New York, 1988, 705
- ⁵ W. I. Kim, Y. C. Nho, *Polimo*, 8 (1984) 3, 1976
- ⁶ J. Jančar, J. Kučera, *Polym. Eng. Sci.*, 30 (1990) 12, 714
- ⁷ V. Khunova, Z. Zamorsky, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 32 (1993) 4, 289-298
- ⁸ J. Rösch, P. Barghoorn, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.*, 15 (1994) 691-696
- ⁹ F. Martinatti, T. Ricco, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 442
- ¹⁰ M. Denac, V. Musil, Č. Stropnik, *Zbornik referatov s posvetovanja Slovenski kemijski dnevi 1998*, Maribor, 1998, 673
- ¹¹ B. Pukanszky, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 70/71 (1993) 213
- ¹² J. Jančar, A. Dianselmo, A. T. DiBenedetto, *Polym. Eng. Sci.*, 32 (1992) 1394
- ¹³ M. Denac, V. Musil, M. Makarovič, *Metals Alloys Technologies*, 32 (1998) 1-2, 69
- ¹⁴ B. Pukanszky, *Particulate filled polypropylene: structure and properties v Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Vol.3, ed. Karger-Kocsis, Chapman & Hall, London etc. 1995
- ¹⁵ M. Xantos, S. S. Dagli, *Polym. Eng. Sci.*, 31 (1991) 13, 929