



การศึกษาสมบัติเชิงกลและความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางผงขนาดนาโน กับพอลิพรอฟิลีน

MECHANICAL PERFORMANCE AND CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF ULTRAFINE FULL VULCANIZATED POWDERED RUBBER TOUGHENED POLYPROPYLENE COMPOSITES

เจษฎา วงษ์อ่อน^{1*}, ดร. สุภาพร ทูมสอน², ประวีตร วีระเกียรติกิจ³

¹ภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหกรรม คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน

วังใหม่ ปทุมวัน จังหวัดกรุงเทพฯ รหัสไปรษณีย์ 10330

²ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งทอ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

อำเภอธัญบุรี จังหวัดปทุมธานี รหัสไปรษณีย์ 12110

³บริษัทสยามอิเล็กทรอนิกส์จำกัด รามคำแหง สะพานสูง กรุงเทพฯ 10240

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเพิ่มความเหนียวของพอลิพรอฟิลีน โดยใช้ยาง Ultrafine full vulcanized powdered rubber (UFPR) จำนวนทั้งหมด 3 ชนิด โดยทำการผสมด้วยเครื่อง internalmixer หลังจากนั้นขึ้นรูปด้วยกระบวนการ Hot Compression เพื่อทดสอบสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และโครงสร้างทางจุลภาค จากการศึกษาพบว่ายาง UFPR ช่วยเพิ่มความเหนียวให้กับ พอลิพรอฟิลีนโดยเฉพาะอย่างยิ่งยางชนิด B ทำให้ค่า Impact Strength เพิ่มขึ้นถึง 92 % และยาง UFPRชนิด B เหมาะกับการผสมพอลิพรอฟิลีนมากที่สุด เนื่องจากมีขนาดเล็ก และสามารถยึดเกาะกับ พอลิพรอฟิลีนได้ดี โดยดูได้จากสมบัติเชิงกล และโครงสร้าง ในขณะที่ยาง UFPRชนิด AT ไม่เหมาะกับการผสม พอลิพรอฟิลีนเนื่องจากแรงยึดเกาะกับ พอลิพรอฟิลีนน้อย ทำให้ได้สมบัติที่ไม่ดีนัก และการนำยาง CAผสมรวมAT ไม่เหมาะกับการผสม พอลิพรอฟิลีนเนื่องจากยางทั้ง สองชนิดมีแนวโน้มที่จะผสมเข้ากันเองทำให้ การผสมและการกระจายตัวกับพอลิพรอฟิลีนได้ไม่ดี ยาง UFPRทุกชนิดช่วยให้พอลิพรอฟิลีนมีความเป็นผลึกมากขึ้น เนื่องจากยาง UFPR ทำหน้าที่เป็น สารก่อผลึก (Nucleating agent)

คำสำคัญ : พอลิพรอฟิลีน, Ultrafine full vulcanized powdered rubber, สมบัติการทนแรงกระแทก, สารก่อผลึก,

1. บทนำ

ในปัจจุบันวัสดุหรือผลิตภัณฑ์ที่อำนวยความสะดวกให้แก่มวลมนุษย์ ทั้งในเรื่องรูปแบบของผลิตภัณฑ์ การตอบสนองด้านการใช้งาน ความคงทนถาวร ตลอดจนราคาที่เหมาะสม เกือบทั้งหมดเป็นผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ได้มาจากกระบวนการปิโตรเคมี ถึงแม้ว่าจะมีจุดเด่นและให้ความพึงพอใจแก่มวลมนุษย์ได้เท่าไรก็ตาม แต่ปัญหาด้านการไม่ย่อยสลายและตกค้างอยู่ในธรรมชาติหรือการกำจัดด้วยการเผาไหม้อันก่อให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกซึ่งทำให้โลกร้อนขึ้น ล้วนแต่เป็นประเด็นปัญหาที่สำคัญและเป็น

ยอมรับในปัจจุบันแล้วว่าต้องหาวิธีการแก้ไขอย่างเร่งด่วน ปัจจุบันมีการศึกษาการใช้สารเสริมแต่งชนิดต่างๆ เพื่อต้องการปรับปรุงสมบัติต่างๆ วัสดุพอลิเมอร์ เนื่องจากการใช้งานในอุตสาหกรรมพลาสติกมีการใช้งานหลากหลาย การที่จะสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดใหม่ขึ้นมาจะต้องใช้ค่าใช้จ่ายและเวลามาก และพอลิเมอร์บางชนิดก็มีราคาแพง ดังนั้นการปรับปรุงสมบัติของวัสดุพอลิเมอร์ที่มีอยู่แล้วในอุตสาหกรรมและมีราคาถูกด้วยวิธีการต่างๆ เช่น การเติมสารเติมแต่งหรือสารประกอบทางเคมี หรือการผสมพอลิเมอร์ต่างชนิดกันที่เรียกว่า พอลิเมอร์ผสม ก็เป็นวิธีการที่จะปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ ของพอลิเมอร์เพื่อนำมาใช้งานได้มากขึ้น ซึ่งทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีสมบัติที่ดีกว่าเดิม เหมาะกับการใช้งาน และมีต้นทุนต่ำ เป็นต้น [1] ซึ่งปัจจุบันมีการใช้สารประกอบอินทรีย์ เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต (calcium carbonate) ในการปรับปรุงสมบัติทางกลทางด้านความแข็ง (stiffness) และ ใช้การเติมยางเพื่อเพิ่มความเหนียว (toughness) โดยเฉพาะการปรับปรุงพอลิพรอฟิลีนเนื่องจากเป็นพลาสติกที่มีปริมาณการใช้มาก ในงานวิจัยนี้จึงเป็นการปรับปรุงความเหนียวของพลาสติกชนิดดังกล่าวโดยใช้ยางนาโนรับเบอร์ ซึ่งเป็นสารตัวเติมชนิดใหม่ที่กำลังจะมีบทบาทสำคัญในอนาคต

ยางดังกล่าวผลิตจากน้ำยางที่ถูกทำการสังเคราะห์ให้มีขนาดเล็กมาก จากนั้นจะถูกทำให้เกิดการ Irradiation crosslink จนได้ยางที่มีขนาดประมาณ 100 – 200 nm ซึ่งขนาดดังกล่าวจะช่วยทำให้เกิดการกระจายตัวของยางได้อย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนั้นยางมีสมบัติที่จะช่วยเพิ่มความเหนียวทำให้พอลิเมอร์ผสมมีความเหนียวมากขึ้น[2]

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการนำยาง Ultrafine full vulcanized powdered rubber (UFPR) มาเติมลงในพอลิพรอฟิลีนเพื่อทำหน้าที่ปรับปรุงสมบัติด้านความเหนียวและศึกษาอิทธิพลของการเติมยางที่มีผลต่อความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ผสม



2. วัสดุและวิธีการเตรียมตัวอย่าง

2.1 สารเคมี

พอลิพรอพิลีนเกรด(P404F) ผลิตโดย SCG chemicals Co., Ltd., Thailand (MFI = 3.2 g/10 min) ยาง Ultrafine full vulcanized powdered rubber (UFPR) จำนวนทั้งหมด 3 ชนิด จากบริษัท Siam Extex Co., Ltd

2.2 วิธีการเตรียมตัวอย่าง

พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิพรอพิลีนกับยาง Ultrafine full vulcanized powdered rubber (UFPR)จำนวน 3 ชนิด โดยใช้ส่วนผสม 1,3 และ5% โดยผสมด้วยเครื่องผสมความเร็วสูง จากนั้นผสมในเครื่องinternal mixer(Hakke Reomix 90) ด้วยอุณหภูมิ 180°C ที่ความเร็วรอบ 40 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นขึ้นรูปด้วยเครื่องCompression Molding (Lab Tech Engineering) อุณหภูมิ 170 °Cเป็นเวลา 8 นาที

3. การทดสอบ

3.1 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (Scanning Electron Microscope)

ทำการศึกษารูปร่างจุลภาคของพอลิเมอร์ โดยศึกษาลักษณะของการยึดเกาะระหว่างพอลิเมอร์ กับแป้งข้าวเหนียว และกลีเซอรอล และศึกษาการกระจายตัวของสารตัวเติมบนโครงสร้างของพอลิเมอร์ (polymer matrix) จากตัวอย่างชิ้นงานที่ทดสอบแรงกระแทก และทำการเคลือบผิวด้วยทอง บันทึกรูป secondary electron image จาก JEOL Scanning Electron Microscope ที่ความต่างศักย์ 5 kV

3.2 การทดสอบแรงดึง (tensile testing)

การทดสอบแรงดึงตามมาตรฐาน ASTM D 638 จากชิ้นงานทดสอบรูป dumbbell โดยใช้เครื่อง Tensile Testing machine ที่ load cell 100 N ความเร็วในการทดสอบ 50 mm/min บันทึกแรง (force) และระยะทางที่ยืด (displacement) โดย software ของเครื่อง ทำการทดสอบแต่ละตัวอย่างด้วยชิ้นงานทดสอบ 5 ชิ้น โดยศึกษาค่าความต้านทานแรงดึง ณ จุดคราก (yield stress) โมดูลัส (modulus) และ เปอร์เซนต์การยืดตัวที่จุดขาด (% elongation at break) ของชิ้นงาน ซึ่งค่าต่าง ๆ จะได้มาจาก software tension general purpose test program

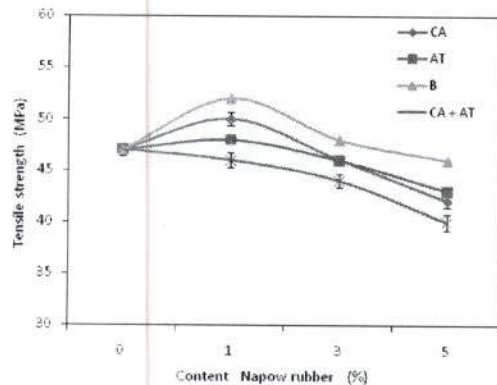
3.2 การทดสอบการรับแรงกระแทก (impact testing)

ทำการทดสอบสมบัติการรับแรงกระแทกของพอลิเมอร์ตามมาตรฐาน ASTM D256 ในการทดสอบแบบ izod โดยใช้ Testing machine impact tester ที่แรงของ pendulum ขนาด 30 J ทำการทดสอบแต่ละตัวอย่างด้วยชิ้นงานทดสอบ 5 ชิ้น

4. สมบัติเชิงกล

4.1 ความต้านทานแรงดึง(Tensile strength)

อิทธิพลของปริมาณและชนิดของยางที่มีผลต่อค่าทนแรงดึงสูงสุด (Tensile strength)ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณUFPR 4 ระบบ ปริมาณการผสม ตั้ง 0-5% ดังรูปที่ 1

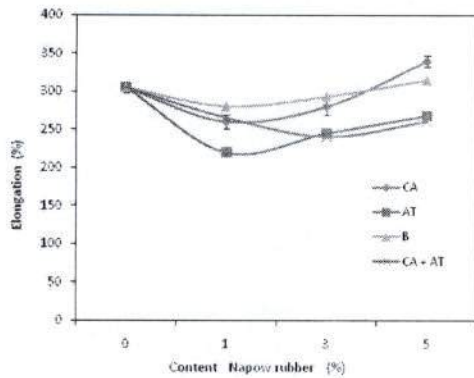


รูปที่ 1 ค่าทนแรงดึงสูงสุด (Tensile strength)ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณยาง 0-5%

จากรูปที่ 1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Tensile strength กับปริมาณของยางในวัสดุผสมพบว่าในตอนต้นที่ปริมาณการผสมยาง 1% ค่า Tensile strength มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจากรูป จะเห็นได้ว่าที่ พอลิพรอพิลีนเพียงอย่างเดียว (สัดส่วนของยาง 0 %) ค่า Tensile strength ของ พอลิพรอพิลีนคือ 47 Mpa เมื่อเติมยางลงไป 1 % พบว่าค่า Tensile strength ของยางชนิด CA,AT และ B มีแนวโน้มสูงขึ้น โดยเฉพาะยางชนิด B มีค่า Tensile strength เท่ากับ 52 MPa ที่เป็นเช่นนี้น่าจะมาจากในสัดส่วนนี้ยางทำหน้าที่เป็น toughening agent [3] เมื่อได้รับแรงกระทำอนุภาคยางจะทำหน้าที่ช่วยหยุดยั้งการเกิดการเสียรูปเมื่อพอลิเมอร์เกิด micro crack เพราะถูกแรงกระทำ พิจารณาที่ปริมาณยางมากขึ้นเป็น 3 และ 5 % ค่า Tensile strength ของ พอลิเมอร์ผสมแนวโน้มลดลงอย่างเห็นได้ชัด ที่เป็นเช่นนี้น่าจะมาจากปริมาณยางมากขึ้นทำให้พอลิเมอร์ผสมมีสมบัติที่ยืดหยุ่น(Elastic) มากขึ้น ส่งผลให้ค่า Tensile strength ลดลง

4.2 ค่าการยืดตัวที่จุดขาด (% Elongation at break)

อิทธิพลของปริมาณและชนิดของยางที่มีผลต่อ %การยืดตัวที่จุดขาด (% Elongation at break)ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณ UFPR 4 ระบบ ปริมาณการผสม ตั้ง 0-5% ดังรูปที่ 2

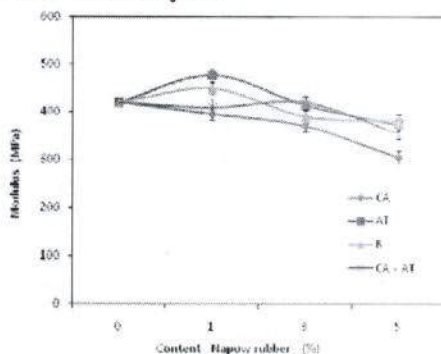


รูปที่ 2 ค่าการยืดตัวที่จุดขาด (% Elongation at break)) ของพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณยาง 0-5%

จากรูปที่ 2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัวที่จุดขาด กับปริมาณของยางในวัสดุผสม พบว่าในช่วงต้นที่ปริมาณการผสมยาง 1% ค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัวที่จุดขาดมีแนวโน้มลดลงจากเดิม โดยเฉพาะพอลิพรอพิลีนมีค่าการยืดตัวที่จุดขาดเท่ากับ 305 เมื่อเติมยางระบบ B ลงไป 1 % ปรากฏว่าค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัวที่จุดขาดลดลงเล็กน้อย เหลือ 285 % และจะลดลงต่ำสุดที่ระบบการเติมยาง AT คือลดลงเหลือ 260 % ซึ่งผลมาจากการที่พอลิเมอร์ผสมมีสมบัติ Toughness ขึ้น เมื่อพิจารณาที่ปริมาณยางตั้งแต่ 3-5 % พบว่าค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัวที่จุดขาด มีแนวโน้มมากขึ้นตามปริมาณยาง ที่เพิ่มขึ้น ยกเว้นในกรณีของยางในระบบผสมระหว่างยางชนิด CA และ AT มีแนวโน้มลดลงที่ 3% ก่อนจะกลับมาเพิ่มมากขึ้นที่ยาง 5 % ซึ่งเป็นผลมาจากการมีสมบัติแบบ Ductile ที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณยาง [4] เมื่อพิจารณาชนิดของยางพบว่าพอลิเมอร์ผสมที่เติมยางในระบบ CA จะให้ค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัวที่จุดขาด สูงสุด รองลงมาคือระบบ B

4.3 มอดูลัส (modulus)

อิทธิพลของปริมาณและชนิดของยางที่มีผลต่อ มอดูลัส (modulus) ของพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ UFPR 4 ระบบ ปริมาณการผสม ตั้ง 0-5% ดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 แสดงค่ามอดูลัส (modulus) พอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณยาง 0-5%

รูปที่ 3 แสดงค่ามอดูลัส (modulus) พอลิเมอร์ผสมกับปริมาณของยางในวัสดุผสมพบว่าในช่วงต้นที่ปริมาณการผสมยาง 1% ค่ามอดูลัส (modulus) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น จากเดิมเฉพาะ พอลิพรอพิลีนมีค่ามอดูลัส (modulus) เท่ากับ 420 MPa เมื่อเติมยางระบบ B ลงไป 1 % ปรากฏว่าค่ามอดูลัส (modulus) เพิ่มขึ้นเป็น 450 MPa และจะเพิ่มขึ้นสูงสุด ที่ระบบการเติมยาง AT เท่ากับ 477 MPa เมื่อพิจารณาที่ปริมาณยางตั้งแต่ 3-5 % พบว่าค่ามอดูลัส (modulus) มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณยางที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มปริมาณยางเท่ากับเพิ่มสมบัติความยืดหยุ่น (Elasticity) ให้กับวัสดุผสม ส่งผลให้ค่ามอดูลัสของวัสดุผสมลดลง [5] ยกเว้นในกรณีของยางในระบบผสมระหว่างยางชนิด CA และ AT มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นที่ 3% ก่อนจะกลับมาเพิ่มลดลงที่ยาง 5 %

เมื่อพิจารณาชนิดของยางพบว่าพอลิเมอร์ผสมที่เติมยางในระบบ AT จะให้ค่ามอดูลัส (modulus) สูงสุด รองลงมาคือระบบ B , CA+ AT และ CA โดยให้ค่ามอดูลัส (modulus) เท่ากับ 477, 450, 420 และ 395 MPa ตามลำดับ

5 อิทธิพลของโครงสร้างทางจุลภาคของชนิดของยางต่อ Impact strength

จากสมบัติเชิงกลที่ได้กล่าวไปข้างต้น จะพบว่าชนิดของยางมีผลต่อสมบัติเชิงกล ซึ่งอิทธิพลดังกล่าวมาจากโครงสร้างจุลภาค



A



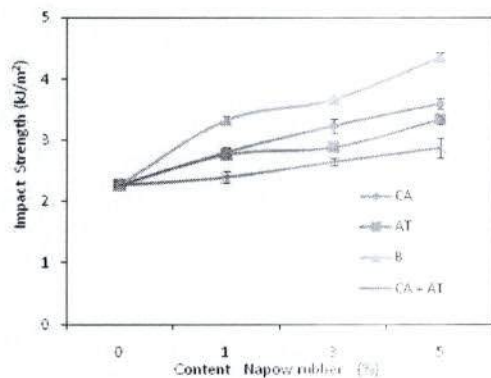
B

รูปที่ 4 โครงสร้างทางจุลภาคของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิพรอพิลีนกับยาง UFPR ที่ส่วนผสม 5%

A) VP101 CA

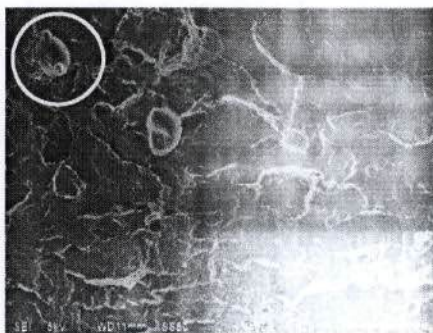
B) VP101 AT

จากรูป 4 จะเห็นได้ว่ายางชนิด CA มีขนาดใหญ่กว่ายางชนิด AT โดยจากรูปยาง CA มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 20 ไมโครเมตร ขณะที่ยางชนิด AT ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5-10 ไมโครเมตร โดยจากรูปจะเห็นได้ว่าอนุภาคยางชนิด CA มีแรงยึดเกาะกับพอลิพรอพิลีนมากกว่าอนุภาคยาง AT อย่างเห็นได้ชัด โดยพิจารณาจากภาพจะเห็นได้ว่าเมื่อเกิดการเสียรูป อนุภาคยาง CA ยังคงยึดเกาะกับพอลิพรอพิลีนขณะที่อนุภาคยาง AT หลุดออกจากพอลิพรอพิลีน ซึ่งแสดงถึงแรงยึดเกาะที่ไม่แข็งแรง ซึ่งจะส่งผลโดยตรงกับสมบัติเชิงกล โดยเมื่อเปรียบเทียบสมบัติการทนแรงกระแทกของทั้ง 2 ชนิดพบว่า ยางระบบ CA ให้ค่า Impact strength มากกว่า ยาง AT ดังแสดงในรูปที่ 5



รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่าง Impact strength กับยางชนิดต่างๆ

และเมื่อพิจารณาที่พอลิเมอร์ผสมที่ใช้ระบบยางผสมระหว่างยาง CA กับ ยาง AT พบว่าจะทนแรงกระแทกได้ต่ำมาก ทั้งนี้เนื่องจากจากการยึดเกาะกับพอลิพรอพิลีนได้ไม่ดี ดังแสดงในรูปที่ 6



A



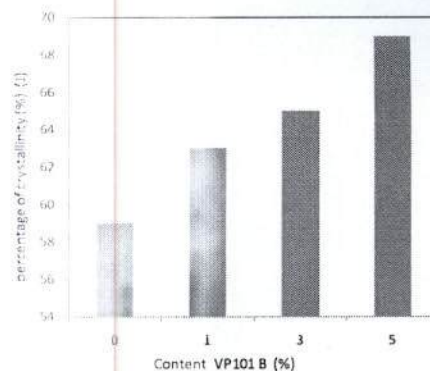
B

รูปที่ 6 โครงสร้างทางจุลภาคของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิพรอพิลีนกับยาง UFPR ระบบผสมระหว่างยาง CA กับยาง AT ที่ส่วนผสม 5%

A) กำลังขยาย 500 B) กำลังขยาย 1000

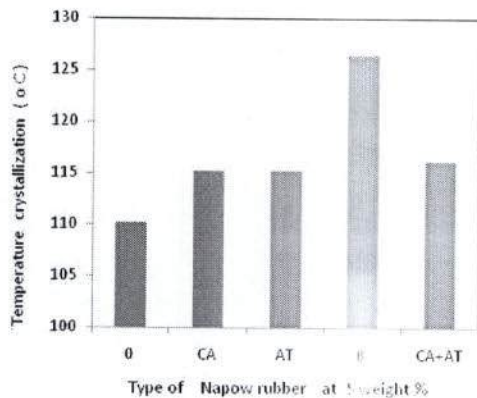
จากรูปที่ 6 จะเห็นได้ว่ายาง CA จะเกาะกับยาง AT ทำให้การยึดเกาะกับพอลิพรอพิลีนได้น้อย เนื่องจากเกาะกันเองเป็นก้อน ซึ่งเมื่อได้รับแรงก็จะเสียรูปได้ง่าย[6] ส่งผลให้ Impact strength ของยางระบบดังกล่าวต่ำที่สุด

6 สมบัติทางความเป็นผลึก



รูปที่ 7 ความสัมพันธ์ระหว่าง Percentage of crystallinity กับปริมาณยาง B ที่ส่วนผสม 0 – 5 %

จากรูปที่ 7 จะเห็นได้ว่าเป็นผลึกของพอลิเมอร์ผสมมีความเป็นผลึกมากขึ้นตามปริมาณของยาง ทั้งนี้เนื่องจากยาง UFPR ทำหน้าที่เป็น nucleating agent ช่วยทำให้พอลิพรอพิลีน[7-9] เกิดผลึกได้มากขึ้น นอกจากนั้นยังส่งผลต่อ Tc อีกด้วย โดยจากรูปที่ 8 แสดงการเพิ่มของ TC ดังแสดงในรูปที่ 8



รูปที่ 8 ความสัมพันธ์ระหว่าง Temperature crystallization กับปริมาณยาง (5%)

7. สรุป

ยาง UFPR ช่วยเสริมความเหนียวให้กับพอลิพรอพิลีน โดยเฉพาะอย่างยิ่งยางชนิด B ทำให้ค่า Impact Strength เพิ่มขึ้นถึง 92 % และยาง UFPRชนิด B เหมาะกับการผสมพอลิพรอพิลีนมากที่สุด เนื่องจากมีขนาดเล็กและสามารถยึดเกาะกับพอลิพรอพิลีนได้ดีโดยดูได้จากสมบัติเชิงกลและโครงสร้าง ในขณะที่ยาง UFPR ชนิด AT ไม่เหมาะกับการผสมกับพอลิพรอพิลีน เนื่องจากแรงยึดเกาะกับพอลิพรอพิลีนน้อยทำให้ได้สมบัติที่ไม่ดีนัก และการนำยาง CA ผสมรวม AT ไม่เหมาะกับการผสมกับพอลิพรอพิลีน เนื่องจากยางทั้งสองชนิดมีแนวโน้มที่จะรวมเข้ากันเองทำให้แรงยึดเกาะกับพอลิพรอพิลีนน้อยส่งผลให้สมบัติเชิงกลไม่ดีเท่าที่ควร ยาง UFPR ทุกชนิดช่วยให้พอลิพรอพิลีนมีความเป็นผลึกมากขึ้น เนื่องจากยาง UFPR ทำหน้าที่เป็น Nucleating agent ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกให้กับพอลิพรอพิลีน

8. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลงไปได้ด้วยดี ทั้งนี้ได้ขอขอบคุณนายทุนวิจัย และนางนาโนจากบริษัทสยามอิเล็กทรอนิกส์เทคโนโลยี ทางผู้จัดทำจึงใคร่ขอขอบคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

เอกสารอ้างอิง

1. Sau KP, Chaki TK, Khastgir D. 1998, Carbon fibre filled conductive composites based on nitrile rubber (NBR), Polymer, 39 : 6461-6466.
2. Grigoryeva and J. Karger-Kocsis, (2000), Melt grafting of maleic polymer (EPDM), Eur. Polym. J. 36 pp. 1419-14293
3. Papke, N., Karger-Kocsis, 2001, Thermoplastic elastomers based on compatibilized poly(ethylene terephthalate) blends: effect of rubber type and dynamic curing, J. Polymer, 42: 1109-1120.

4. Wu, D.; Wang, X.; Jin, 2004, Effect of nylon 6 on fracture behavior and morphology of tough blends of poly(2, 6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) and maleated styrene-ethylene-butadiene-styrene block copolymer, Eur Polym J, 40: 1218 -1223.
5. J. Qiao, G. Wei, X. Zhang, S. Zhang, J.Gao, W. Zhang, Y. Liu, J. Li, F. Zhang, R.Zhai, J. Shao, K. Yan, H. Yin, 2002, Fully vulcanized powdery rubber having controllable particle size, preparation and use thereof, U.S. Pat. 6,423,760
6. Pukanszky B, Tudos F, Kolarik J, Lednický F., 1990, Ternary composites of polypropylene analysis of phase-structure formation, Polym Compos; 11: 98-1047.
7. Zhang, M.; Liu, Y.; Zhang, X.; Gao, J.; Huang, F.; Song, Z.; Wei, G.; Qiao, 2002, The effect of elastomeric nano[hyphen]particles on the mechanical properties and crystallization behavior of polypropylene, J. Polymer, 43: 5133-5142
8. N.A. Jamal, H. Anuar and S.B.A. Razak, 2011., Modification of Tensile and Impact Properties of Crosslinked Rubber Toughened Nanocomposites via Electron Beam Irradiation, Canadian Journal on Scientific & Industrial Research Vol. 2: 95 - 101
9. Yiqun Liua, Xiaohong Zhanga, Jianming Gaoa, Fan Huangb, Banghui Tana, Genshuan Weib and Jinliang Qiao, 2004, Toughening of polypropylene by combined rubber system of ultrafine full-vulcanized powdered rubber and SBS, Polymer, 45, : 275-286