

Experimental Studies on Mechanical Properties and Thermal Behavior of Polyoxymethylene/CaCO₃ Nanocomposites

Mohsen Soltanzadeh Firooz Salari, Karim Shelesh-Nezhad*, and Rasol Mohsenzadeh

Department of Manufacturing Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, University of Tabriz,
P.O. Box: 51665-315, Tabriz, Iran

Received 29 June 2013, accepted 4 November 2013

ABSTRACT

Nanocomposites based on polyoxymethylene (POM), containing 1.5 to 9 wt% of CaCO₃ nanoparticles, were prepared by melt compounding, using a co-rotating twin screw extruder, followed by injection molding process. The thermal behavior, mechanical properties as well as morphology were characterized. The inclusion of CaCO₃ nanoparticles into POM slightly affected the melt flow index. The differential scanning calorimetry (DSC) results indicated that the incorporation of CaCO₃ nanoparticles has nucleating effect and can raise the temperature and the degree of crystallinity. The results of shrinkage assessments revealed that crystal nucleation and filling effects of CaCO₃ nanoparticles have counter effects on thermal contractions. Incorporation of the CaCO₃ nanoparticles into POM improved tensile and flexural properties as well as the impact resistance at the same time. The maximum tensile strength, tensile modulus, flexural strength, flexural modulus and impact strength were achieved in the order given by applying 1.5, 6, 3, 6, 3 wt% of CaCO₃ nanoparticles, which corresponded to 13, 40, 33, 15 and 20% higher than those of pure POM. The notable improvements of tensile, flexural and impact properties as a result of incorporating 3 wt% of CaCO₃ nanoparticles were attributed to the nucleation and crystallinity enhancements as well as relatively uniform dispersion of CaCO₃ nanoparticles in POM matrix. The morphology studies indicated that CaCO₃ nanoparticles inclusion can alter the fracture mechanism from brittle-to-ductile-brittle, a sharp transition from ductile-to-brittle fracture observed in POM/CaCO₃ nanocomposite.

Keywords:

polyacetal nanocomposite,
calcium carbonate
nanoparticles,
mechanical properties,
crystallinity,
shrinkage

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: shelesh-nezhad@tabrizu.ac.ir

مطالعه تجربی خواص مکانیکی و رفتار گرمایی نانوکامپوزیت‌های پلی‌اکسی‌متیلن - کلسیم کربنات

محسن سلطانزاده فیروزسالاری، کریم شلش‌نژاد*، رسول محسن‌زاده

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده مهندسی مکانیک، گروه مهندسی ساخت و تولید، صندوق پستی ۵۱۶۶۵-۳۱۵

دریافت: ۹۲/۴/۸، پذیرش: ۹۲/۸/۱۳

چکیده

نانوکامپوزیت‌هایی بر پایه پلی‌اکسی‌متیلن (پلی‌استال) حاوی نانوذرات کلسیم کربنات (۱/۵٪wt تا ۹٪wt) با به‌کارگیری اکسترودر دوپیچی و قالب‌گیری تزریقی تولید شد. رفتار گرمایی، خواص مکانیکی و نیز شکل‌شناسی نمونه‌های مختلف بررسی شد. افزودن نانوذرات کلسیم کربنات به پلی‌استال به‌طور جزئی بر شاخص جریان مذاب اثر می‌گذارد. نتایج آزمون گرماسنجی پویایی تفاضلی نشان داد، وجود نانوذرات کلسیم کربنات در زمینه پلی‌استال اثر هسته‌زایی داشته و باعث افزایش دما و درجه بلورینگی می‌شود. نتایج آزمون‌های جمع‌شدگی نشان می‌دهد، اثر هسته‌زایی بلوری و اثر پرکنندگی نانوذرات کلسیم کربنات بر جمع‌شدگی، یکدیگر را خنثی می‌کنند. افزودن نانوذرات کلسیم کربنات به پلی‌استال، استحکام و مدول کشسانی و خمشی و نیز استحکام ضربه‌ای را به‌طور هم‌زمان افزایش می‌دهد. بیشترین مقادیر استحکام کششی، مدول کشسانی، استحکام خمشی، مدول خمشی و استحکام ضربه‌ای به ترتیب با افزودن ۱/۵، ۳، ۶، ۳٪wt نانوذرات کلسیم کربنات حاصل می‌شود که به ترتیب ۱۳، ۴۰، ۳۳، ۱۵ و ۲۰٪ بیشتر از پلی‌استال خالص است. بهبود قابل ملاحظه خواص کششی، خمشی و استحکام ضربه‌ای در اثر وجود ۳٪wt نانوذرات کلسیم کربنات در زمینه پلی‌استال به افزایش سرعت هسته‌زایی، درجه بلورینگی و پراکنش تقریباً یکنواخت نانوذرات در زمینه پلیمری نسبت داده شد. نتایج شکل‌شناسی نشان‌دهنده اثر نانوذرات کلسیم کربنات بر تغییر سازوکار شکست از ترد به تغییر شکل‌پذیر - ترد است، یک مرز گذر از ناحیه تغییر شکل‌پذیر به ناحیه شکست ترد در نانوکامپوزیت پلی‌استال - کلسیم کربنات مشاهده می‌شود.

واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت پلی‌استال،
نانوذرات کلسیم کربنات،
خواص مکانیکی،
بلورینگی،
جمع‌شدگی

مقدمه

پلی‌اکسی‌متیلن (POM) که به آن پلی‌استال نیز گفته می‌شود، پلیمر گرمانرم مهندسی به‌شمار می‌آید و در تولید محصولات دقیقی به‌کار می‌رود که لازم است از سفتی زیاد، ضریب اصطکاک کم و پایداری ابعادی عالی برخوردار باشند. [۱]. خواص متمایز فیزیکی و مکانیکی پلی‌استال به دلیل درجه بلورینگی زیاد آن است [۲]. از سوی دیگر، پلی‌استال استحکام ضربه‌ای کمی دارد که این موضوع دامنه کاربری آن را محدود می‌سازد [۳]. تردی پلی‌استال به دلیل برخورداری از درجه بلورینگی زیاد و بزرگی گویچه‌های بلوری است. با کاهش ابعاد گویچه‌های بلوری، استحکام ضربه‌ای پلی‌استال بیشتر می‌شود [۴]. معمولاً بهبود استحکام ضربه‌ای این نوع پلیمرهای مهندسی به‌وسیله اختلاط آنها با الاستومرها انجام می‌شود [۵]. گرچه به‌کارگیری الاستومرها می‌تواند منجر به بهبود خواص ضربه‌ای شود، اما از سوی دیگر، این مسئله باعث تضعیف سایر خواص مکانیکی نیز می‌شود [۶،۷]. افزودن الیاف شیشه به پلی‌استال منجر به افزایش سفتی ولی کاهش استحکام ضربه‌ای می‌شود [۸]. به‌کارگیری ۲۵ wt% الیاف شیشه در پلی‌استال، استحکام کششی، مدول کشسانی و خمشی را تا حدود ۱۰۰٪ افزایش ولی استحکام ضربه‌ای را تا ۳۰٪ کاهش می‌دهد [۹]. پرکننده‌های معدنی میکرونی نیز به‌طور گسترده برای توسعه خواص و کاربرد پلیمرها استفاده می‌شوند. نوع، شکل، تمرکز و ابعاد پرکننده‌های معدنی به‌طور مستقیم بر خواص مکانیکی، گرمایی و ابعاد محصول اثر می‌گذارند. پرکننده‌های معدنی با ساختار لایه‌ای، به عنوان مکان‌های تمرکز تنش و عوامل ایجاد ترک‌های میکرونی در ماتریس پلیمری عمل می‌کنند و باعث کاهش استحکام ضربه‌ای می‌شوند، پرکننده‌های میکرونی کروی شکل از قبیل کلسیم کربنات اثری جزئی بر استحکام ضربه‌ای دارند [۱۰].

در سال‌های اخیر، نانوکامپوزیت‌های پلیمری به دلیل برخورداری از خواص متمایز، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران و صنعتگران قرار گرفته‌اند. انواع مختلفی از پرکننده‌ها با ابعاد نانو به‌کار گرفته شده‌اند که از میان آنها می‌توان به نانوالیاف مانند نانولوله‌های کربنی، سیلیکات‌های لایه‌ای مانند خاک‌رس و نانوذرات همسانگرد از قبیل سیلیکا یا کلسیم کربنات اشاره کرد [۱۱].

به‌کارگیری نانوذرات معدنی در زمینه پلی‌استال می‌تواند بر بلورینگی و خواص مکانیکی آن اثر بگذارد. Xu و همکاران نشان دادند، وجود نانوذرات لایه‌ای خاک‌رس در POM، سرعت فرایند بلورینگی را افزایش می‌دهد [۱۲]. Kongklang و همکاران، اثر نانوذرات لایه‌ای خاک‌رس اصلاح شده را روی بلورینگی و خواص مکانیکی POM مطالعه کردند. آنها نشان دادند، وجود نانوذرات خاک‌رس در ماتریس

پلی‌استال اثر هسته‌زایی زیادی دارد و باعث کاهش ابعاد گویچه‌های بلوری، افزایش مدول خمشی و درصد ازدیاد طول تا پارگی می‌شود [۳]. در پژوهش مزبور گزارشی درباره استحکام ضربه‌ای ارائه نشده است. به‌کارگیری نانوذرات لایه‌ای خاک‌رس در پلیمرهای گرمانرم با ساختار بلوری معمولاً منجر به کاهش چقرمگی می‌شود [۱۳]. وجود لایه‌های سیلیکاتی خاک‌رس باعث کاهش تحرک زنجیرهای پلیمری و ایجاد محدودیت در قابلیت تطبیق زنجیرهای پلیمری با تغییر شکل شده که این موضوع سبب ترشدن ماده می‌شود. محل وجود لایه‌های سیلیکاتی در پلیمر زمینه، نقاط تمرکز تنش هستند و می‌توانند به عنوان عوامل ترک‌زا عمل کنند [۱۴].

در برخی دیگر از پژوهش‌ها، اثر به‌کارگیری نانوذراتی با ساختارهای مکعبی و کروی از قبیل Al_2O_3 و ZnO برای بهبود خواص مکانیکی پلی‌استال مطالعه شده است [۱۵،۱۶]. ولی هنوز موفقیتی درباره بهبود هم‌زمان خواص ضربه‌ای، کششی و سفتی حاصل نشده است. وجود نانوذرات Al_2O_3 در زمینه پلی‌استال باعث افزایش استحکام کششی شد، اما استحکام ضربه‌ای را نیز کاهش داد. کاهش استحکام ضربه‌ای، به وجود گروه‌های آبدوست و انرژی سطحی بسیار زیاد در نانوذرات Al_2O_3 و در نتیجه تمایل زیاد به کلوخه‌شدن نسبت داده شد [۱۵]. Wacharawichanat و همکاران، اثر نانوذرات ZnO (از ۵ wt% تا ۸ wt%) را بر خواص مکانیکی و گرمایی نانوکامپوزیت‌های POM/ZnO بررسی کردند. نتایج نشان داد، با به‌کارگیری نانوذرات روی اکسید استحکام کششی کاهش اما مدول یانگ افزایش می‌یابد. افزون بر این، استحکام ضربه‌ای با به‌کارگیری ۵ wt% و ۱ wt% نانوذرات ZnO افزایش یافت. علت کاهش استحکام کششی، به کاهش بلورینگی در اثر وجود نانوذرات ZnO در ماتریس POM نسبت داده شده است. مطالعه شکل‌شناسی نشان داد، پراکنش نانوذرات روی اکسید، در مقادیر ۲ wt% و بیشتر از آن، یکنواخت نیست و مناطق کلوخه‌ای شده دیده می‌شود [۱۶].

نانوذرات کلسیم کربنات یکی دیگر از پرکننده‌های رایج در نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری‌اند که به‌کارگیری آن باعث بهبود هم‌زمان خواص ضربه و سفتی شده است [۲۰-۱۷]. با این حال، پژوهش‌های اندکی درباره خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های POM/ $CaCO_3$ گزارش شده است. وجود نانوذرات کلسیم کربنات در زمینه پلی‌پروپیلن، منجر به افزایش مدول کششی، خمشی و استحکام ضربه‌ای می‌شود [۱۷،۱۸]. افزون بر این، وجود نانوذرات کلسیم کربنات در ماتریس‌های پلیمری با ساختاری بی‌شکل، از قبیل UPVC و UPVC/آکرلیک، نیز منجر به بهبود مدول کششی، خمشی و استحکام ضربه‌ای شده است [۲۰]. به‌کارگیری نانوذرات کلسیم کربنات باعث

با اسید چرب با اندازه ذرات ۹۰-۵۰ nm با نام Social 312، محصول شرکت Solvay بلژیک استفاده شد. به دلیل ماهیت غیرقطبی هر دو فاز، شامل زمینه کوپلیمر پلی‌استال و پرکننده پوشش داده شده، از عامل جفت کننده استفاده نشد.

دستگاه‌ها

برای تهیه آمیخته‌ها از اکسترودر دوپیچی همسوگرد ZSK-25، ساخت شرکت Coperion آلمان با قطر پیچ ۲۵ mm و نسبت طول به قطر ۴۰ استفاده شد. آزمون‌های شاخص جریان مذاب (MFI) با دستگاه RAY-RAN ساخت انگلستان انجام شد. نمونه‌های استاندارد آزمون‌های مکانیکی شامل کشش (ASTM D638)، خمش (ASTM D790) و ضربه (ASTM D256) با استفاده از دستگاه تزریق پلاستیک ۱۱۰/۳۸۰ ساخت شرکت فولاد قالب‌گیری شدند.

درازا، پهنا و عمق محفظه قالب برای نمونه آزمون کشش در ناحیه اندازه‌گیری (Gauge) به ترتیب برابر با ۵۷/۲۸، ۱۳/۰۷ و ۳/۰۲ mm و برای نمونه آزمون خمش به ترتیب برابر با ۵۰/۴۷، ۲۵/۳۸ و ۱/۶۲ mm بود. محفظه قالب برای نمونه آزمون ضربه دارای طول، پهنا و عمق به ترتیب برابر با ۶۴/۱۰، ۱۲/۸۱ و ۶/۴۰ mm و دارای شکافی با زاویه، عمق و شعاع به ترتیب ۴۵°، ۲/۵۰ و ۰/۲۵ mm بود. آزمون‌های کشش و خمش با استفاده از دستگاه Universal مدل INSTRON 4486 ساخت آمریکا و آزمون‌های ضربه با استفاده از دستگاه SANTAM SIT-20D ساخت ایران انجام شد. برای مطالعه شکل‌شناسی از میکروسکوپ الکترونی پویشی MIRA3/TESCAN ساخت جمهوری چک استفاده شد. آزمون‌های گرماسنجی با به‌کارگیری گرماسنج پویشی تفاضلی Mettler ساخت Toledo سوئیس انجام شد.

روش‌ها

تهیه نمونه‌ها

برای تهیه آمیخته‌ها، ابتدا مواد اولیه شامل POM و نانوذرات کلسیم کربنات در دمای ۸۰°C به مدت ۶ h رطوبت‌گیری شدند. آمیخته‌های مختلف POM/nano-CaCO₃ محتوی ۱/۵، ۳، ۶ و ۹ wt% از کلسیم کربنات ابتدا به روش مکانیکی و پس از آن به روش مذاب با استفاده از اکسترودر دوپیچی تهیه شدند. سرعت پیچ‌های اکسترودر برابر با ۲۰۰ rpm و دمای گرم‌کن‌ها از محل تغذیه تا قالب اکسترودر از ۱۵۰°C تا ۱۸۵°C تنظیم شد. نمونه‌های استاندارد آزمون‌های کشش، خمش و ضربه با دمای مذاب ۱۹۰°C و دمای قالب ۶۰°C قالب‌گیری تزریقی شد. پیش از قالب‌گیری نمونه‌های استاندارد، آمیخته‌ها به مدت ۶ h در دمای ۸۰°C رطوبت‌زدایی شدند.

پخش انرژی ضربه و گسترش تسلیم برشی در ماتریس پلیمری و در نتیجه جذب مقدار زیادی از انرژی ضربه می‌شود [۲۱].

گرچه تلاش‌هایی برای دستیابی به تعادلی از خواص شامل سفتی و استحکام ضربه‌ای برای افزایش ارزش افزوده پلی‌استال انجام شده، اما هنوز موفقیت محسوسی حاصل نشده است. استحکام ضربه‌ای کم، نقطه ضعف مهم POM است. از سوی دیگر، افزودن نانوذرات معدنی کلسیم کربنات به پلی‌استال احتمالاً می‌تواند باعث بهبود خواص مکانیکی به‌ویژه استحکام ضربه‌ای شود. اثر هسته‌زایی نانوذرات کلسیم کربنات در ماتریس پلیمری [۱۱]، پخش یکنواخت بار و حفره‌سازی میکرونی در ماتریس پلیمری به دلیل به‌کارگیری نانوذرات کلسیم کربنات [۲۱] می‌تواند از عوامل مؤثر بر بهبود خواص مکانیکی و به‌ویژه استحکام ضربه‌ای باشند. مزیت دیگر به‌کارگیری نانوذرات کلسیم کربنات در مقایسه با سایر پرکننده‌ها، احتمالاً می‌تواند مربوط به شرایط اختلاط و پراکنش آسان‌تر آن در زمینه پلی‌استال باشد.

در این پژوهش، با هدف دستیابی به تعادلی از خواص ضربه‌ای و سفتی، اثر وجود نانوذرات کلسیم کربنات بر خواص مکانیکی، بلورینگی و شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌های POM/CaCO₃ مطالعه و نتایج به‌دست آمده با نتایج حاصل از آزمون‌های انجام شده روی نمونه‌های خالص اکسترودر نشده از POM مقایسه شده است. نانوکامپوزیت‌های مختلف POM/CaCO₃ به روش مذاب آماده شده و پس از آن، نمونه‌های استاندارد به روش قالب‌گیری تزریقی تهیه شدند. خواص کششی، خمشی و ضربه‌ای برای تعیین اثر وجود نانوذرات کلسیم کربنات بر خواص مکانیکی آزموده شد.

داده‌های ذوب و بلورینگی نانوکامپوزیت‌های POM/CaCO₃ به روش گرماسنجی پویشی تفاضلی معین و ریزساختار در مقاطع شکست نانوکامپوزیت‌های POM/CaCO₃ با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مطالعه شد تا همبستگی آنها با نتایج آزمون‌های استاندارد مکانیکی مطالعه شود. اثر افزودن نانوذرات کلسیم کربنات بر شاخص جریان مذاب نانوکامپوزیت‌های POM/CaCO₃ و جمع‌شدگی نمونه‌های قالب‌گیری شده نیز بررسی شد.

تجربی

مواد

کوپلیمر پلی‌استال با نام تجاری N2320-003، محصول شرکت BASF آلمان با شاخص جریان مذاب ۸/۸ g/10min (۱۹۰°C) و ۲/۱۶ kg به‌کار برده شد. نانوذرات کلسیم کربنات پوشش داده شده

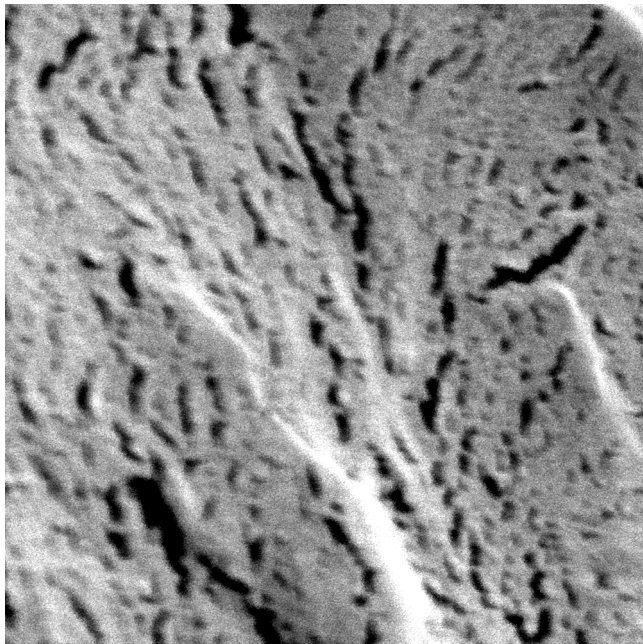
آزمون‌ها

برای انجام آزمون گرماسنجی، نمونه‌ها در محدوده وزن ۵ mg تا ۷ mg داخل دستگاه DSC با جو کنترل شده نیتروژن قرار داده شدند. هر آزمون شامل سه مرحله گرم کردن، سرد کردن و گرم کردن بود. آزمون‌ها در محدوده دمایی 50°C تا 200°C با سرعت گرمادهی و خنک‌کاری $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ انجام شد. مرحله اول گرم کردن برای حذف پیشینه گرمایی نمونه‌ها انجام شد. آزمون شاخص جریان مذاب آمیخته‌های مختلف طبق استاندارد ASTM D1238 با وزنه $2/16\text{ kg}$ در دمای 190°C انجام و هر آزمون سه مرتبه تکرار شد. پیش از آزمون MFI، آمیخته‌ها به مدت ۶ h در دمای 80°C رطوبت‌زدایی شدند. آزمون کشش طبق استاندارد ASTM D638 با سرعت $5\text{ mm}/\text{min}$ و آزمون خمش طبق استاندارد ASTM D790 با فاصله تکیه‌گاهی، سرعت و مقدار جابه‌جایی نقطه میانی به ترتیب 30 mm ، $3\text{ mm}/\text{min}$ و 12 mm انجام شد. آزمون ضربه روی نمونه‌های شکاف‌دار مطابق با استاندارد ASTM D256، به روش ایزود با انرژی تنظیمی 11 J انجام شد. همه آزمون‌های خواص مکانیکی در دمای محیط سه مرتبه تکرار شدند. برای اندازه‌گیری جمع‌شدگی، از نمونه‌های استاندارد آزمون خمش استفاده شد. طول و عرض محفظه قالب به عنوان اندازه‌های مرجع در نظر گرفته شد. با اندازه‌گیری طول و عرض نمونه‌های قالب‌گیری شده پس از دو هفته و مقایسه آنها با اندازه‌های مرجع، مقادیر جمع‌شدگی محاسبه شد. آزمون جمع‌شدگی برای هر آمیخته سه مرتبه تکرار شد. برای مشاهده وجود و پراکندگی نانوذرات در ماتریس پلیمری و نیز مطالعه سطح شکست نمونه‌های کامپوزیتی، تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی‌های $40\times$ و $50\times$ به ترتیب از مقاطع شکست نمونه‌های ضربه و کشش تهیه شد. پیش از آزمون SEM، سطح مقطع شکست نمونه‌ها با استفاده از روش لایه‌نشانی فیزیکی با طلا پوشش داده شد.

نتایج و بحث

شکل‌شناسی

شکل‌های ۱ و ۲، تصاویر میکروسکوپی از مقاطع شکست نمونه‌های آزمون ضربه را به ترتیب برای پلی‌استال خالص و نانوکامپوزیت‌های پلی‌استال - کلسیم کربنات نشان می‌دهد. پخش نانوذرات تا $3\text{ wt}\%$ در زمینه پلیمری تقریباً یکنواخت است، اگرچه آثاری از تمایل به کلوخه‌های شدن دیده می‌شود (شکل ۲ - الف و ب). با افزایش درصد نانوذرات، فاصله بین آنها کمتر شده و با افزایش مقدار نانوذرات به



1 μm

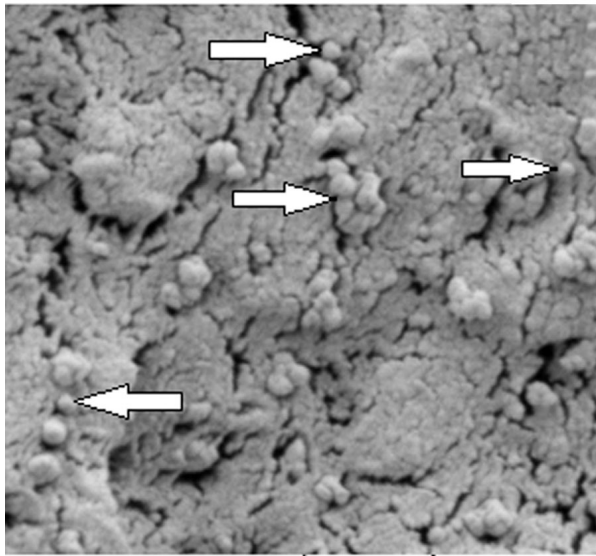
شکل ۱- تصویر SEM از مقطع شکست نمونه آزمون ضربه پلی‌استال خالص.

۶ و $9\text{ wt}\%$ ، به دلیل انرژی سطحی زیاد آنها، تمایل به کلوخه‌شدن بیشتر شده است (شکل ۲- ج و د). اصلاح سطح نانوذرات و نیز شرایط اختلاط مذاب اعمال شده با استفاده از دستگاه‌های اکسترودر دوپیچی و قالب‌گیری تزریقی، نقش معین‌کننده در وضعیت پراکنش نانوذرات در ماتریس پلیمری داشته‌اند. با پراکنش یکنواخت نانوذرات در ماتریس پلیمری، بار اعمال شده به نمونه در تمام ماتریس پخش می‌شود و انرژی لازم برای تغییر شکل افزایش می‌یابد، کلوخه‌شدن ذرات منجر به حساسیت به ترک و کاهش استحکام ضربه‌ای می‌شود [۱۱].

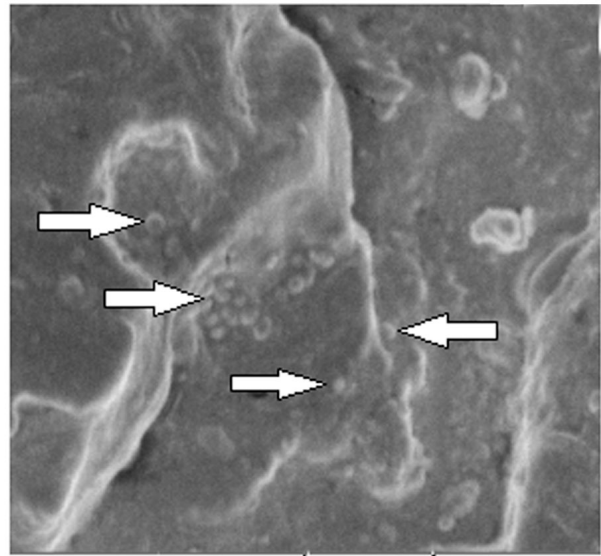
نتایج آزمون شاخص جریان مذاب

شکل ۳، اثر افزودن نانوذرات کلسیم کربنات را بر شاخص جریان مذاب نانوکامپوزیت‌های پلی‌استال - کلسیم کربنات نشان می‌دهد. با به کارگیری نانوذرات کلسیم کربنات تا $6\text{ wt}\%$ ، مقدار MFI به‌طور جزئی کاهش یافت. وجود $9\text{ wt}\%$ نانوذرات، باعث کاهش مقدار شاخص جریان مذاب تا 13% شد.

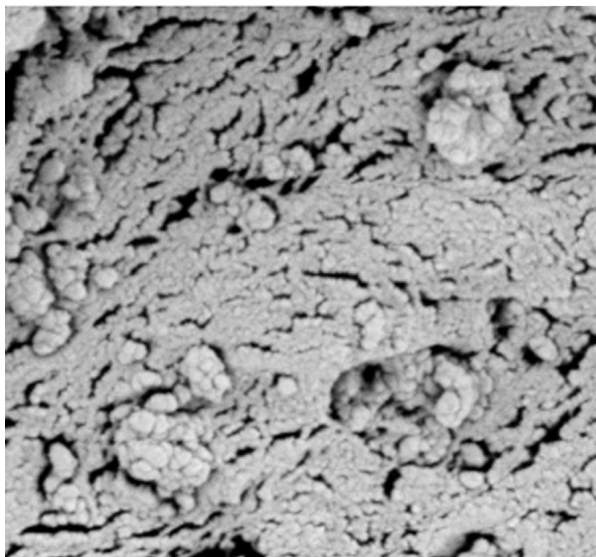
دو عامل مهم با آثار متقابل می‌توانند معین‌کننده مقدار MFI در نانوکامپوزیت‌های POM/CaCO₃ باشند. وجود نانوذرات شبه‌کروی کلسیم کربنات در محل تماس پلیمر مذاب با دیواره دستگاه MFI اثر روان‌کاری دارد و می‌تواند آن را افزایش دهد [۲۲]. از سوی دیگر، به‌کارگیری نانوذرات کلسیم کربنات پوشش



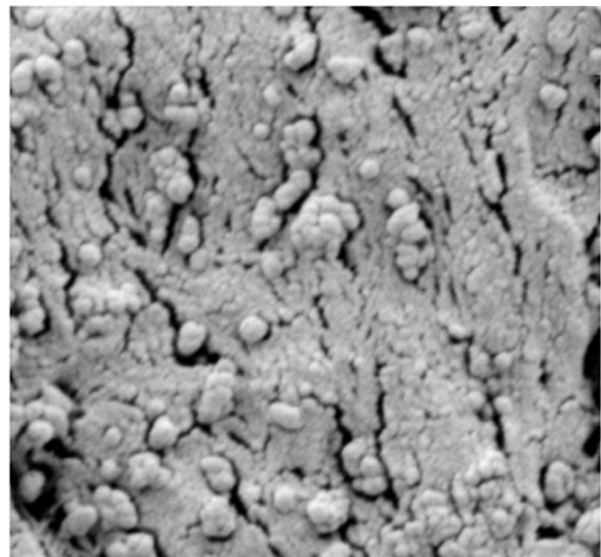
1 μm
(ب)



1 μm
(الف)



1 μm
(د)



1 μm
(ج)

شکل ۲- تصاویر SEM از مقاطع شکست نمونه‌های آزمون ضربه نانوکامپوزیت‌های پلی‌استال-کلسیم کربنات: (الف) POM/1.5C، (ب) POM/3C، (ج) POM/6C و (د) POM/9C.

رفتار گرمایی و بلورینگی

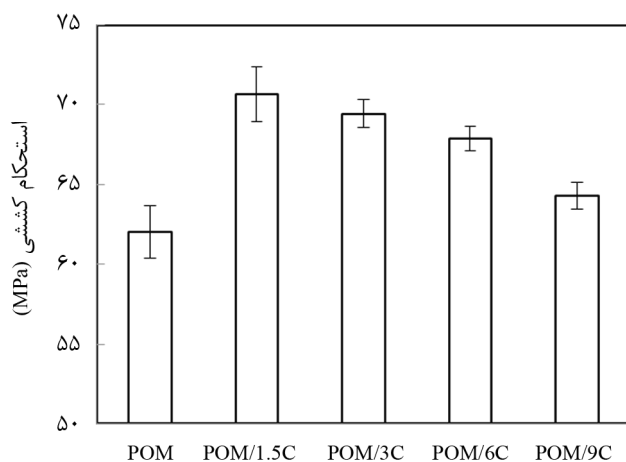
نتایج آزمون گرماسنجی آمیخته‌های مختلف در جدول ۱ آمده است. وجود نانوذرات کلسیم کربنات بر رفتار ذوب و بلورینگی نانوکامپوزیت‌های پایه پلی‌استال اثر می‌گذارد. به‌کارگیری نانوذرات کلسیم کربنات باعث افزایش بلورینگی در ماتریس پلیمری شد و بیشترین مقدار بلورینگی با وجود ۳ wt% نانوکلسیم کربنات به‌دست

داده شده Social 312، استحکام مذاب را افزایش می‌دهد [۲۳]، این عامل می‌تواند منجر به کاهش MFI شود. در آمیخته‌های حاوی تا ۶ wt% نانوذرات، آثار نانوذرات بر روان‌کاری و افزایش استحکام مذاب، تقریباً یکدیگر را خنثی کرده‌اند. کاهش محسوس MFI در آمیخته دارای ۹ wt% نانوذرات را احتمالاً می‌توان به افزایش وجود ذرات کلوخه شده در پلی‌استال مذاب نسبت داد.

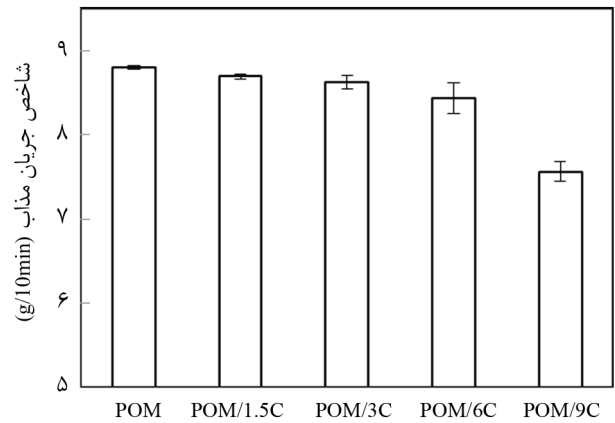
POM/1.5C و POM/3C با مقادیر ۲/۴۸ و ۲/۲۹ مشاهده می‌شود. این نتیجه نشان‌دهنده سرعت هسته‌زایی زیاد این دو آمیخته در مقایسه با سایر آمیخته‌هاست.

آزمون‌های مکانیکی نتایج آزمون کشش

شکل ۴، اثر وجود نانوذرات کلسیم کربنات را بر استحکام کششی نانوکامپوزیت‌های پلی‌استال - کلسیم کربنات نشان می‌دهد. افزودن نانوذرات از ۱/۵ wt% تا ۹ wt% موجب افزایش استحکام کششی در مقایسه با پلی‌استال خالص شده است. افزایش استحکام کششی را می‌توان به افزایش بلورینگی نسبت داد [۲۶]. طبق جدول ۱، نتایج حاصل از آزمون DSC نشان‌دهنده افزایش سرعت هسته‌زایی و درجه بلورینگی در نمونه‌های نانوکامپوزیتی در مقایسه با پلی‌استال خالص است. افزون بر این، غیرقطبی بودن هر دو فاز شامل نانوذرات کلسیم کربنات پوشش داده شده و کوپلیمر پلی‌استال و نیز سطح ویژه زیاد نانوذرات کلسیم کربنات، از عوامل مؤثر بر بهبود برهم‌کنش تماسی ذرات و ماتریس‌اند. بهبود برهم‌کنش تماسی، موجب انتقال تنش بهتر از ماتریس به ذرات و افزایش استحکام کششی می‌شود [۲۶، ۲۸]. نانوکامپوزیت POM/1.5C که حاوی ۱/۵ wt% نانوذرات کلسیم کربنات است، بیشترین استحکام کششی را در میان نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به خود اختصاص داده است، به طوری که مقدار استحکام کششی این آمیخته حدود ۱۳٪ بیشتر از POM خالص است. کاهش جزئی استحکام کششی در اثر وجود ۳ wt% نانوذرات را احتمالاً می‌توان به فرایند شکل‌گیری حفره‌های بیضی‌شکل در ماتریس پلیمری نسبت داد. شکل‌گیری حفره‌های بیضی‌شکل در محل قرارگرفتن نانوذرات در ماتریس پلیمری به دلیل اثر تمرکز تنش نانوذرات است، تعداد و



شکل ۴- اثر افزودن نانوذرات کلسیم کربنات بر استحکام کششی آمیخته‌ها.



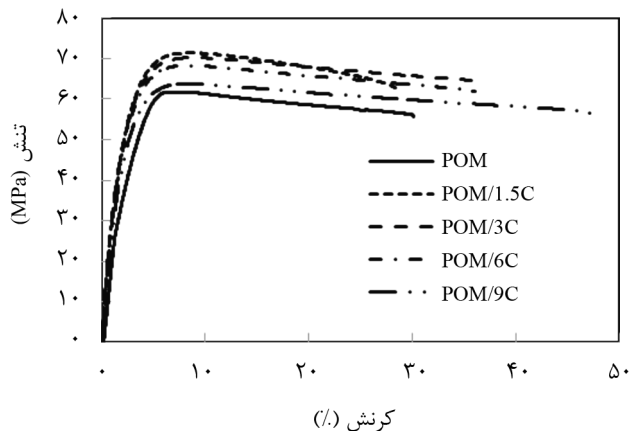
شکل ۳- اثر نانوذرات کلسیم کربنات بر شاخص جریان مذاب آمیخته‌ها.

آمد. با افزودن مقادیر بیشتر نانوذرات (۶ و ۹ wt%)، درجه بلورینگی در مقایسه با POM/3C کاهش یافت. کاهش بلورینگی در مجاورت مقادیر بیشتر نانوذرات را احتمالاً می‌توان به تداخل نانوذرات معدنی در فرایند بلورینگی [۲۵] و نیز کلوخه‌شدن نانوذرات نسبت داد. طبق داده‌های جدول ۱، با افزودن نانوذرات، افزایشی در دمای تبلور (T_c) در مقایسه با دمای تبلور پلی‌استال خالص، دیده می‌شود. افزایش دمای تبلور نانوکامپوزیت‌ها نسبت به پلیمر خالص، نشان می‌دهد که نانوذرات به عنوان عوامل هسته‌زایی در ماتریس پلیمری عمل کرده‌اند [۱۱، ۲۶]. افزون بر این، سرعت هسته‌زایی با استفاده از شیب منحنی خنک‌کاری در ناحیه بلورینگی (S_c) به دست می‌آید. افزایش این شیب، بیانگر افزایش سرعت هسته‌زایی است [۲۷]. نانوذرات به علت داشتن خاصیت هسته‌زایی، می‌توانند موجب افزایش تعداد گویچه‌ها و درجه بلورینگی شوند. طبق جدول ۱، بیشترین مقادیر شیب منحنی خنک‌کاری در ناحیه بلورینگی به ترتیب در نمونه‌های

جدول ۱- نتایج آزمون DSC برای POM خالص و نانوکامپوزیت‌های POM/CaCO₃ (مقدار آنتالپی ذوب برای پلی‌استال ۱۰۰٪ بلوری برابر ۱۹۰ J/g است [۲۴]).

آمیخته	T_c (°C)	S_c (mW/mg°C)	T_m (°C)	X_c (%)
POM	۱۴۷/۸	۱/۵	۱۶۸/۱	۷۵/۹
POM/1.5C	۱۴۸/۵	۲/۵	۱۶۷/۳	۷۸/۰
POM/3C	۱۴۸/۱	۲/۳	۱۶۵/۷	۸۲/۹
POM/6C	۱۴۹/۰	۱/۷	۱۶۸/۵	۷۹/۶
POM/9C	۱۴۸/۱	۱/۹	۱۶۶/۴	۸۰/۲

T_c دمای بلورینگی، S_c شیب منحنی خنک‌کاری در ناحیه بلورینگی، T_m دمای ذوب و X_c درصد بلورینگی است.



شکل ۶- اثر افزودن نانوذرات کلسیم کربنات بر رفتار تنش - کرنش آمیخته‌ها.

نانوذرات کلسیم کربنات در ماتریس پلیمری باعث تضعیف برهم‌کنش تماسی بین ذرات و پلیمر ماتریس و در نتیجه کاهش مدول کشسانی می‌شود [۲۶].

شکل ۶، اثر نانوذرات کلسیم کربنات را بر رفتار تنش - کرنش آمیخته‌های مختلف نشان می‌دهد. افزودن نانوذرات در درصد کم (۱/۵ wt%) اثر محسوسی بر درصد کرنش تا پارگی ندارد. وجود ۳ تا ۹ wt% نانوذرات در زمینه پلی‌استال باعث افزایش مقدار ازدیاد طول تا پارگی می‌شود. وجود ۹ wt% نانوذرات، منجر به افزایش ۶۷٪ مقدار کرنش تا پارگی در مقایسه با پلیمر خالص شد، دلیل این افزایش می‌تواند مربوط به فرایند حفره‌سازی در اثر وجود نانوذرات در ماتریس پلیمری طی آزمون کشش باشد. با شکل‌گیری حفره‌های بیضی‌شکل در ماتریس پلیمری، امکان بیشتری برای تغییر شکل از نوع شکل‌پذیر فراهم شده و در نتیجه افزایش در مقدار ازدیاد طول تا پارگی مشاهده می‌شود [۲۲].

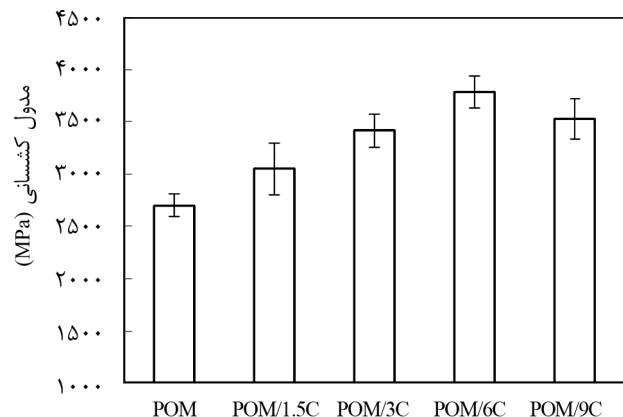
توپوگرافی مقاطع شکست نمونه‌های آزمون کشش، برای پلی‌استال خالص و نانوکامپوزیت محتوی ۹ wt% نانوکلسیم کربنات، به دلیل اختلاف قابل ملاحظه آنها در مقدار ازدیاد طول تا پارگی، مطالعه و با یکدیگر مقایسه شد (شکل ۷). شکست در نمونه خالص از نوع ترد بوده و مقطع شکست دارای توپوگرافی دانه‌ای (شکل ۷ - الف) است. طبق شکل ۷ - ب، شکست در نمونه POM/9C از راست به چپ از نوع نرم به ترد است و در آن یک مرز گذر از ناحیه تغییر شکل‌پذیر به ناحیه شکست ترد دیده می‌شود.

تغییر سازوکار شکست POM/9C در مقایسه با POM خالص را احتمالاً می‌توان به اثر حفره‌سازی نانوذرات نسبت داد. با حفره‌سازی، امکان تغییر شکل از نوع شکل‌پذیر فراهم شده [۲۲] است، بنابراین ناحیه‌ای لایه‌ای و کشیده شده در سمت راست نمونه POM/9C دیده می‌شود.

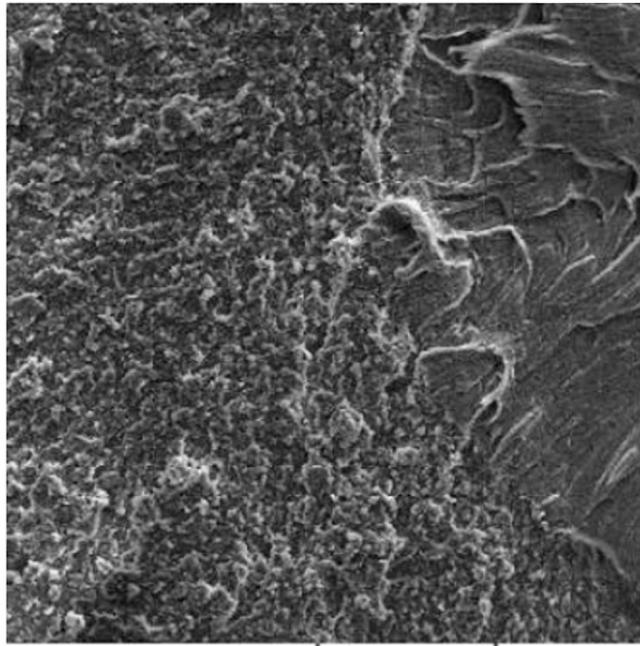
گسترده‌گی وجود این حفره‌ها با افزایش درصد به‌کارگیری نانوذرات افزایش می‌یابد [۲۱]. با افزایش درصد نانوذرات، حجم حفره‌سازی در ماتریس پلیمری نیز بیشتر شده که این موضوع می‌تواند به افت استحکام کششی منجر شود [۲۹]. افزودن مقادیر بیشتر نانوذرات (۶ و ۹ wt%) منجر به جلوگیری از آنها (شکل ۲) و در نتیجه افت استحکام کششی شد. وجود جلوگیری از آنها (شکل ۲) و در نتیجه افت استحکام کششی شد. وجود جلوگیری از آنها (شکل ۲) و در نتیجه افت استحکام کششی شد. وجود جلوگیری از آنها (شکل ۲) و در نتیجه افت استحکام کششی شد.

شکل ۵، اثر نانوکلسیم کربنات را بر مدول کشسانی آمیخته‌ها نشان می‌دهد. مدول کشسانی در همه نانوکامپوزیت‌ها بیشتر از POM خالص است. نانوکامپوزیت POM/6C که حاوی ۶ wt% نانوذرات کلسیم کربنات است، بیشترین مدول کشسانی را در میان نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به خود اختصاص داد، به طوری که مدول این آمیخته حدود ۴۰٪ بیشتر از مدول POM خالص است. مدول کشسانی نانوکامپوزیت‌ها با توجه به مدول، ابعاد و نسبت منظر ذرات، مقدار و نحوه پراکنش ذرات و نیز اثر ذرات بر بلورینگی معین می‌شود [۳۰]. افزایش مدول نانوکامپوزیت‌ها با افزودن نانوذرات معدنی را به طور عمده می‌توان به دلیل بیشتر بودن مدول نانوذرات در مقایسه با پلیمر ماتریس نسبت داد [۲۲]. افزون بر این، افزایش در درجه بلورینگی، مدول را افزایش می‌دهد [۳۱].

نتایج مندرج در جدول ۱ نشان‌دهنده افزایش درصد بلورینگی در نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با POM خالص است. گرچه مقدار بلورینگی در نانوکامپوزیت دارای ۶ wt% نانوذرات کلسیم کربنات، در مقایسه با آمیخته POM/3C کم شده است، عامل غالب در افزایش مدول، به‌کارگیری مقدار بیشتری از نانوذرات معدنی است. کاهش مدول کشسانی در نانوکامپوزیت محتوی ۹ wt% نانوذرات می‌تواند به دلیل افزایش در جلوگیری از شکل‌گیری نانوذرات باشد. وجود جلوگیری از شکل‌گیری نانوذرات می‌تواند به دلیل افزایش در جلوگیری از شکل‌گیری نانوذرات باشد. وجود جلوگیری از شکل‌گیری نانوذرات می‌تواند به دلیل افزایش در جلوگیری از شکل‌گیری نانوذرات باشد.

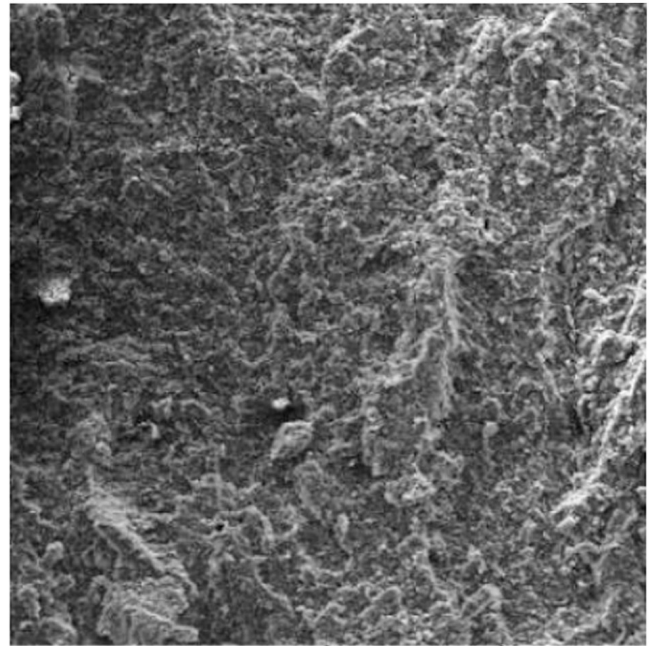


شکل ۵- اثر افزودن نانوذرات کلسیم کربنات بر مدول کشسانی آمیخته‌ها.



۵۰۰ μm

(ب)



۵۰۰ μm

(الف)

شکل ۷- تصاویر SEM از مقاطع شکست نمونه‌های آزمون کشش: (الف) POM خالص و (ب) POM/9C.

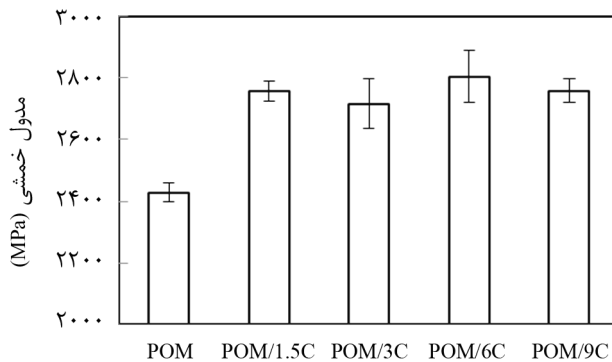
آزمون خمشی

اثر نانوذرات کلسیم کربنات بر استحکام و مدول خمشی آمیخته‌های مختلف به ترتیب در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده است. مقدار استحکام خمشی در همه آمیخته‌ها بیشتر از POM خالص است. بیشترین افزایش استحکام خمشی برابر با ۳۳٪ بوده که با افزودن ۳ wt% نانوذرات کلسیم کربنات به دست آمده است. مدول خمشی در آمیخته محتوی ۶ wt% نانوذرات کلسیم کربنات بیشترین مقدار بوده و حدود ۱۵٪ بیشتر از POM خالص است. مطابق شکل‌های ۵ و ۹،

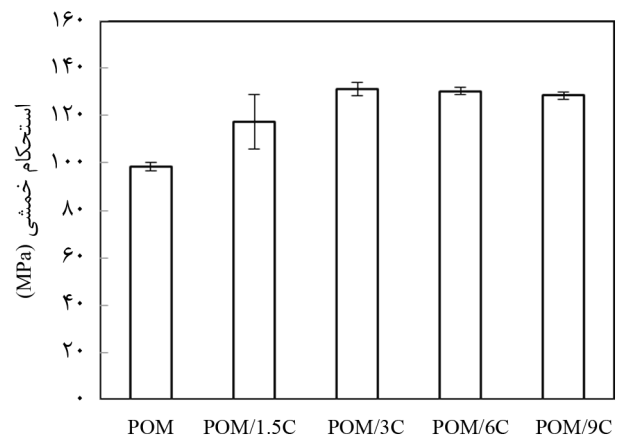
تغییرات مدول خمشی و مدول کشسانی بر حسب تمرکز نانوذرات دارای تطابق نسبی است

آزمون ضربه

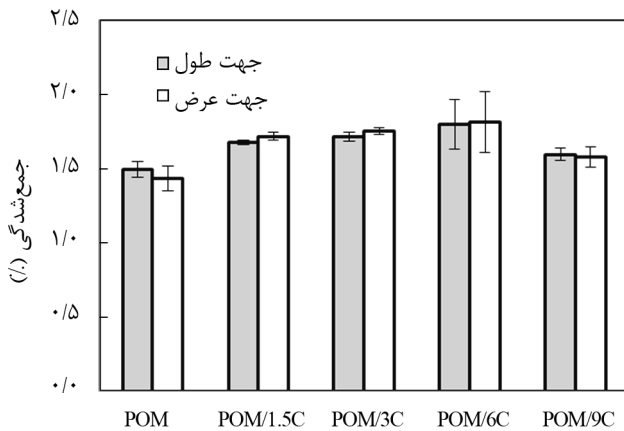
شکل ۱۰، نتایج آزمون ضربه را برای آمیخته‌های مختلف نشان می‌دهد. افزودن نانوذرات تا ۶ wt% باعث افزایش استحکام ضربه‌ای در مقایسه با POM خالص می‌شود، ولی به کارگیری ۹ wt% نانوذرات، به‌طور جزئی استحکام ضربه‌ای را در مقایسه با POM خالص کاهش می‌دهد. بیشترین استحکام ضربه‌ای در نانوکامپوزیت POM/3C دیده می‌شود که حدود ۲۰٪ از استحکام ضربه‌ای POM خالص بیشتر است.



شکل ۹- اثر افزودن نانوذرات کلسیم کربنات بر مدول خمشی آمیخته‌ها.



شکل ۸- اثر افزودن نانوذرات کلسیم کربنات بر استحکام خمشی آمیخته‌ها.



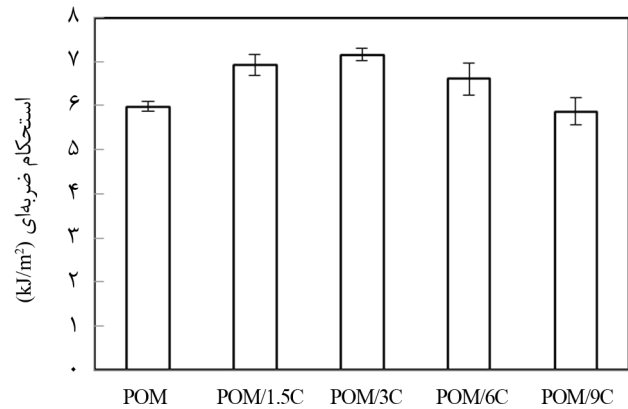
شکل ۱۱- اثر افزودن نانوذرات کلسیم کربنات بر جمع‌شدگی آمیخته‌ها.

جمع‌شدگی

شکل ۱۱، مقادیر جمع‌شدگی آمیخته‌های مختلف قالب‌گیری شده را در جهت‌های طول و عرض جریان مذاب نشان می‌دهد. وجود ۱/۵ تا ۹ wt% نانوذرات کلسیم کربنات در پلی‌استال، به‌طور جزئی مقدار جمع‌شدگی را در مقایسه با پلی‌استال خالص افزایش می‌دهد (شکل ۱۱). افزودن نانوذرات کلسیم کربنات باعث افزایش مقدار بلورینگی در ماتریس پلی‌استال می‌شود (جدول ۱)، افزایش درجه بلورینگی باعث کاهش حجم مخصوص و در نتیجه افزایش جمع‌شدگی می‌شود [۳۳، ۳۴]. از سوی دیگر، وجود نانوذرات کلسیم کربنات در ماتریس پلی‌استال اثر پرکنندگی دارد و با افزایش درصد نانوذرات از درصد پلیمر ماتریس کم می‌شود که این موضوع منجر به کاهش جمع‌شدگی در نانوکامپوزیت می‌شود. نتایج آزمون‌های جمع‌شدگی نشان می‌دهد، اثر هسته‌زایی و اثر پرکنندگی نانوذرات بر جمع‌شدگی، تقریباً یکدیگر را خنثی کرده‌اند. افزون بر این، نتایج اندازه‌گیری جمع‌شدگی نشان می‌دهد، نانوذرات شبه‌کروی کلسیم کربنات اثری تقریباً همسانگرد بر جمع‌شدگی طولی و عرضی نمونه‌های قالب‌گیری شده از نانوکامپوزیت‌های POM/CaCO₃ دارند. نتایج به‌دست آمده درباره شرایط جمع‌شدگی، برای تولیدکنندگان محصولات پلی‌استالی که تمایل دارند با حفظ شرایط ابعادی قالب‌های موجود، اقدام به بهبود خواص مکانیکی محصول کنند، حائز اهمیت است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، رفتار مکانیکی، بلورینگی، جمع‌شدگی و شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌های POM/CaCO₃ به‌طور تجربی مطالعه شد. وجود



شکل ۱۰- اثر افزودن نانوذرات کلسیم کربنات بر استحکام ضربه‌ای آمیخته‌ها.

مطابق جدول ۱، وجود نانوذرات کلسیم کربنات تا ۳ wt% باعث افزایش قابل ملاحظه در شیب بلورینگی (S_0) و در نتیجه افزایش سرعت هسته‌زایی، در ماتریس POM می‌شود. افزایش سرعت هسته‌زایی می‌تواند منجر به دستیابی به ساختاری با گویچه‌های ریزتری شود، کاهش ابعاد گویچه‌ها و حذف مرزهای تیز بین آنها می‌تواند منجر به افزایش چقرمگی نانوکامپوزیت پلیمری شود [۱۷، ۲۶]. پراکندگی مناسب نانوذرات در پلیمر ماتریس باعث پخش انرژی ضربه در تمام مقطع می‌شود [۱۷]. با اعمال انرژی ضربه، تمرکز تنش در محل تماس پلیمر ماتریس با نانوذرات رخ می‌دهد، این عامل باعث جدایی پلیمر از ذرات و شکل‌گیری حفره میکرونی حول هر ذره می‌شود. حفره‌سازی ابتدا منجر به تغییر شکل پلیمر محاطی نانوذرات و پس از آن باعث گسترش تغییر شکل پلاستیک می‌شود [۲۱]. حفره‌سازی باعث جذب و استهلاک انرژی ضربه می‌شود و اجازه تغییر شکل بیشتری را به ماتریس پلیمری می‌دهد [۱۷].

افزون بر این نانوذرات صلب، به عنوان مانعی در برابر انتشار ترک عمل می‌کنند [۳۰]. با افزایش درصد وجود نانوذرات، تمایل ذرات به کلوخه‌شدن افزایش می‌یابد [۱۱، ۳۲]. کاهش استحکام ضربه‌ای در آمیخته‌های محتوی ۶ و ۹ wt% نانوذرات می‌تواند به دلیل تمایل به کلوخه‌ای شدن ذرات و انتشار ترک در نواحی کلوخه باشد.

در آمیخته محتوی ۹ wt% نانوذرات کلسیم کربنات، نتایج آزمون ضربه نشان‌دهنده کاهش نسبی استحکام ضربه‌ای است، نتایج آزمون کشش نشان‌دهنده افزایش مقدار ازدیاد طول تا پارگی است. در آزمون ضربه، در مقایسه با آزمون کشش، اعمال بار با سرعت زیاد انجام شده و مناطق کلوخه‌ای از ذرات، حساسیت بیشتری به تمرکز تنش نشان می‌دهند. از سوی دیگر، در آزمون کشش انتقال بار با سرعت کمتری انجام شده و حفره‌سازی می‌تواند به‌طور مؤثرتری در جذب انرژی مشارکت کند.

ترد و نیز بیشترین ازدیاد طول تا پارگی است. برتری خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های POM/CaCO₃ در مقایسه با POM خالص را می‌توان به پراکنش تقریباً یکنواخت نانوذرات کلسیم کربنات تا ۳ wt% در ماتریس پلیمری، برهم‌کنش تماسی مناسب نانوذرات کلسیم کربنات و پلی‌استال و اثر هسته‌زایی زیاد کلسیم کربنات در ماتریس پلی‌استال نسبت داد. افزون بر این نشان داده شد، وجود نانوذرات کلسیم کربنات در ماتریس پلی‌استال، به‌طور جزئی بر شاخص جریان مذاب و جمع‌شدگی نانوکامپوزیت‌های POM/CaCO₃ اثر می‌گذارد.

نانوذرات کلسیم کربنات در پلی‌استال باعث بهبود هم‌زمان خواص مکانیکی، شامل استحکام و مدول کششی و خمشی و استحکام ضربه‌ای می‌شود. بیشترین مقادیر بلورینگی، استحکام خمشی و ضربه‌ای در نمونه دارای ۳ wt% نانوذرات کلسیم کربنات مشاهده شد. بیشترین مقادیر مدول کشسانی و خمشی در نانوکامپوزیت دارای ۶ wt% نانوذرات کلسیم کربنات به‌دست آمد. نتایج آزمون کشش و شکل‌شناسی مقاطع نمونه‌های آزمون کشش نشان می‌دهد، سازوکار شکست در POM خالص از نوع ترد بوده، نانوکامپوزیت حاوی ۹ wt% نانوذرات کلسیم کربنات دارای یک مرز گذر از شکست نرم به

مراجع

- Ohlin A. and Linder L., Biocompatibility of Polyoxymethylene in Bone, *Biomaterials*, **14**, 285-289, 1993.
- He J., Zhang L., and Li C., Effect of Perfluoroalkylmethacrylate Ester-Grafted-Linear Low Density Polyethylene on the Tribological Property of Polyoxymethylene, *Polym. Eng. Sci.*, **51**, 925-930, 2011.
- Kongkhlang T., Kousaka Y., and Chirachanchai S., Role of Primary Amine in Polyoxymethylene (POM)/Bentonite Nanocomposite Formation, *Polymer*, **49**, 1676-1684, 2008.
- Gao X., Qu C., Zhang Q., Peng Y., and Fu Q., Brittle-Ductile Transition and Toughening Mechanism in POM/TPU/CaCO₃ Ternary Composite, *Macromol. Mater. Eng.*, **289**, 41-48, 2004.
- Markarian J., Impact Modifiers: How to Make Your Compound Tougher, *Plast. Add. Compound.*, **6**, 46-49, 2004.
- Grigalovica A., Zicans J., Merijs Meri R., Ivanova T., and Grabis J., Polyoxymethylene and Ethylene Copolymers Composites Processing and Structure Properties, *Mater. Sci. Appl. Chem.*, **22**, 112-117, 2011.
- Grigalovica A., Madara B., and Janis Z., Relaxation Properties of Polyoxymethylene and Ethylene-Octane Copolymer Blend in Solid and Melt States, *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, **61**, 200-206, 2012.
- Hashemi S., Elmes P., and Sandford S., Hybrid Effects on Mechanical Properties of Polyoxymethylene, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 45-58, 1997.
- Churchward G. and Kosior E., *Know Your Plastics*, PIA, Melbourne, 180, 1992.
- DeBoest J.F., *Reinforced Polypropylenes*, Dostal C.A. and Reinhart J. (Eds.), Engineering Plastics, ASM International, 192-193, 1988.
- Fuad M.Y.A., Hanim H., Zarina R., Mohd Ishak Z.A., and Hassan A., Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites - Effects of Processing Techniques and Maleated Polypropylene Compatibiliser, *Express Polym. Lett.*, **4**, 611-620, 2010.
- Xu W., Ge M., and H P., Nonisothermal Crystallization Kinetics of Polyoxymethylene Montmorillonite Nanocomposite, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2281-2289, 2001.
- Pavlidou S. and Papaspyrides C.D., A Review on Polymer-Layered Silicate Nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 1119-1198, 2008.
- Mohd Ishak Z.A., Kusmono, Chow W.S., Takeichi T., and Rochmadi, Effect of Organoclay Modification on the Mechanical, Morphology, and Thermal Properties of Injection Molded Polyamide6/Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites, *Proceedings of the Polymer Processing Society 24th Annual Meeting*, (PPS-24) Salerno (Italy), June 15-19, 2008.
- Wacharawichanant S., Sahapaibounkit P., and Saeueng U., Study on Mechanical and Morphological Properties of Polyoxymethylene/Al₂O₃ Nanocomposites, *TICHE International*, Hatyai, Songkhla (Thailand), November 10-11, 2011.
- Wacharawichanant S. and Thongyai S., Effect of Particle Sizes of Zinc Oxide on Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Polyoxymethylene/Zinc Oxide Nanocomposites, *Polym. Test.*, **27**, 971-976, 2008.
- Zhang Q.X., Yu Z.Z., Xie X.L., and Maim Y.W., Crystallization and Impact Energy of Polypropylene/CaCO₃ Nanocomposites

- with Nonionic Modifier, *Polymer*, **45**, 5985-5994, 2004.
18. Hanim H., Zarina R., Fuad M.Y.A., Ishak Z.A.M., and Hassan A., The Effect of Calcium Carbonate Nanofiller on the Mechanical Properties and Crystallization Behavior of Polypropylene, *Malaysian Polym. J.*, **3**, 38-49, 2008.
 19. Yang, K. and Yang Q., Morphology and Mechanical Properties of Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites, *Mater. Lett.*, **60**, 805-809, 2006.
 20. Abu Bakar A. and Rosli N., Effect of Nano-Precipitated Calcium Carbonate on Mechanical Properties of PVC-U and PVC-U/ Acrylic Blend, *J. Teknologi*, **45**, 83-93, 2006.
 21. Kemal I., Whittle A., Burford R., Vodenitcharova T., and Hoffman M., Toughening of Unmodified Polyvinylchloride through the Addition of Nanoparticulate Calcium Carbonate, *Polymer*, **50**, 4066-4079, 2009.
 22. Xie X.L., Liu Q.X., Li R.K.Y., Zhou X.P., Zhang Q.X., Yu Z.Z., and Mai Y.W., Rheological and Mechanical Properties of PVC/ CaCO₃ Nanocomposites Prepared by In Situ Polymerization, *Polymer*, **45**, 6665-6673, 2004.
 23. Solyay S.A., SBU Advanced Functional Minerals, Solvay Chemicals Sector, Belgique, Bruxelles, 14, 2013.
 24. Xiaowen Z. and Lin Y., Structure and Mechanical Properties of Polyoxymethylene/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites, *Composites, Part B*, **42**, 926-933, 2011.
 25. Gwon J.G., Lee S.Y., Chun S.J., Doh G.H., and Kim J.H., Effects of Chemical Treatments of Hybrid Fillers on the Physical and Thermal Properties of Wood Plastic Composites, *Composites, Part A: Appl. Sci. Manufact.*, **41**, 1491-1497, 2010.
 26. Chi-Ming C., Jingshen W., Jian-Xiong L., and Ying-Kit C., Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites, *Polymer*, **43**, 2981-2992, 2002.
 27. Mareri P., Bastide S., Binda N., and Crespy A., Mechanical Behavior of Polypropylene Composites Containing Fine Mineral Filler: Effect of Filler Surface Treatment, *Compos. Sci. Eng.*, **58**, 747-752, 1998.
 28. Kun Y., Qi Y., Guangxian L., Yajie S., and Decai F., Morphology and Mechanical Properties of Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites, *Mater. Lett.*, **60**, 805-809, 2006.
 29. Lin Y., Chen H., Chan C.M., and Wu J., The Toughening Mechanism of Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposite, *Polymer*, **51**, 3277-3284, 2010.
 30. Fu S.Y., Feng X.Q., Lauke B., and Mai Y.W., Effects of Particle Size, Particle/Matrix Interface Adhesion and Particle Loading on Mechanical Properties of Particulate-Polymer Composites, *Composites, Part B*, **39**, 933-961, 2008.
 31. Deshmane C., Yuan Q., and Misra R.D.K., On the Fracture Characteristics of Impact Tested High Density Polyethylene-Calcium Carbonate Nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. Part A*, **452-453**, 592-601, 2007.
 32. Lam T.D., Hoang T.V., Quang D.T., and Kim J.S., Effect of Nano-Sized and Surface Modified Precipitated Calcium Carbonate on Properties of CaCO₃/Polypropylene Nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. Part A*, **501**, 87-93, 2009.
 33. Zöllner O., *The Fundamentals of Shrinkage of Thermoplastics*, Bayer, AT11120, Leverkusen, Germany, 6-15, 2001.
 34. Shelesh-Nezhad K., Montakhabi K.S., and Ehsani Z.J., Mechanical Properties, Shrinkage Behavior and Water Absorption of PA6/PP/CaCO₃ Nanocomposites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In persian)*, **24**, 481-492, 2012.