

# بررسی خواص پلی پروپیلن پر شده با کلسیم کربنات برای استفاده در فرایند شکل دهی گرمایی

## Investigation on Properties of CaCO<sub>3</sub>-filled Polypropylene for Thermoforming Application

سمیه محمدیان گزاز، حامد عزیزی، محمد کرابی، اسماعیل قاسمی\*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه پلاستیک، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۴/۴/۲۹، پذیرش: ۸۴/۱/۱۱

### چکیده

خواص مناسب پلی پروپیلن مانند سختی، نفوذناپذیری، مقاومت شیمیایی، مکانیکی و گرمایی، بی اثر بودن بر مواد غذایی و امکان کاربرد در دمای بالا باعث شده که این پلیمر در فرایندهای گوناگون از جمله شکل دهی گرمایی مورد توجه خاص قرار گیرد. اما، مقاومت کم مذاب، خمیدگی بیش از حد ورقه پلی پروپیلن هنگام گرم کردن و توزیع باریک دمای شکل دهی، فرایند یاد شده را مشکل می کند. یکی از راههای تقویت قابلیت شکل دهی گرمایی این پلیمر، استفاده از پرکننده های معدنی است. در این پژوهش، کلسیم کربنات به عنوان پرکننده معدنی در مقادیر ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی به وسیله اکسترودر دوپیچه همسوگرد به پلی پروپیلن خورنده شده، به منظور پیش بینی رفتار نمونه ها در فرایند شکل دهی گرمایی، آزمونهای کشش داغ و خمیدگی انجام شد. آمیزه های دارای کلسیم کربنات مدول کشسانی و مقاومت خمیدگی بیشتر و ازدیاد طول تا پارگی کمتری دارند. بنابراین، نسبت به پلی پروپیلن معمولی، در مقدار کششهای کمتر نیز بدون ایجاد تنشهای باقیمانده قابل شکل دهی هستند. در ضمن، اضافه کردن کلسیم کربنات تا ۲۰ درصد وزنی، مقاومت در برابر خمیدگی را تقویت می کند. نتایج نشان می دهد که افزودن کلسیم کربنات قابلیت شکل دهی گرمایی پلی پروپیلن را بهبود می دهد.

### واژه های کلیدی

شکل دهی گرمایی، پلی پروپیلن،  
کلسیم کربنات، کشش داغ،  
خمیدگی

### مقدمه

گرمایی مثل صنایع بسته بندی، خودروسازی، کشاورزی و دارویی به کار رفته، جایگزین مناسبی برای پلیمرهای مورد استفاده در این فرایند مانند آکریلونیتریل بوتادی ان استیرن، پلی وینیل کلرید و پلی استیرن شود [۱]. با وجود فواید یاد شده، شکل دهی گرمایی این پلیمر با

پلی پروپیلن دارای خواص مطلوبی مانند سختی، مقاومت شیمیایی، گرمایی و مکانیکی، نفوذناپذیری و بی اثر بودن بر مواد غذایی است همچنین، در دمای بالا کاربرد دارد. مجموع این خواص و قیمت مناسب موجب شده است که این پلیمر در مصارف مختلف فرایند شکل دهی

### Key Words

thermoforming, polypropylene,  
CaCO<sub>3</sub>, hot tensile, sagging

گرمایی و کاهش گرمای ویژه پلیمر می شود. استفاده از این ماده در فرایند شکل دهی گرمایی از نظر اقتصادی بسیار مورد توجه است. با این حال مطالعاتی که درباره اثر کلسیم کربنات روی خواص کشش داغ و اثر این پرکننده روی رفتار پلی پروپیلن در فرایند شکل دهی گرمایی انجام شده، بسیار اندک است.

البته با توجه به چند مرحله ای بودن فرایند شکل دهی گرمایی، عوامل دیگری همچون استحکام مذاب و گرانشی کششی مؤثر است. ذکر این نکته ضروری است که استحکام مذاب پلی پروپیلن معمولاً مستقل از مقدار درصد کلسیم کربنات است، ولی در مقادیر بیشتر از ۲۵ درصد وزنی کاهش می یابد. بررسی خواص استحکام مذاب، بیشتر در اصلاح شیمیایی پلی پروپیلن و تولید انواع مختلف با شاخه های جانبی یا آلیاژسازی با سایر پلیمرها انجام می گیرد [۱۲-۶]. در این پژوهش، اثر کلسیم کربنات روی قابلیت شکل دهی گرمایی پلی پروپیلن، با روش آزمونه های کشش داغ و خمیدگی روی پلی پروپیلن خالص و نمونه های دارای ترکیب درصدهای مختلف از کلسیم کربنات بررسی شده است.

## تجربی

### مواد

در این پژوهش، از پلی پروپیلن نوع هوموپلیمر با نام تجاری PI ۰۸۰۰ با شاخص جریان مذاب  $7/8 \text{ g}/10\text{min}$  و چگالی  $0/9 \text{ g}/\text{cm}^3$ ، ساخت مجتمع پتروشیمی بندرامام استفاده شد. انتخاب این نوع پلی پروپیلن به دلیل امکان بررسی اثر مستقیم کلسیم کربنات مستقل از اثر وزن مولکولی پلیمر بود. شایان ذکر است که در حال حاضر در بازار تولید پلی پروپیلن در ایران، این نوع بیشتر در دسترس است. همچنین، کلسیم کربنات با مش ۱۵۰۰ از شرکتهای داخلی تهیه شد.

### دستگاهها

در این پژوهش، از اکسترودر دوپیچه همسو گرد ( $L/D = 40$ ) ساخت شرکت Coperion Werner Pfliederer، دستگاه کشش داغ Instron مدل ۶۰۲۵ ساخت شرکت Polymer Lab انگلیس و دستگاه اندازه گیری شاخص جریان مذاب مدل Zwick ساخت آلمان استفاده شد.

### روشها

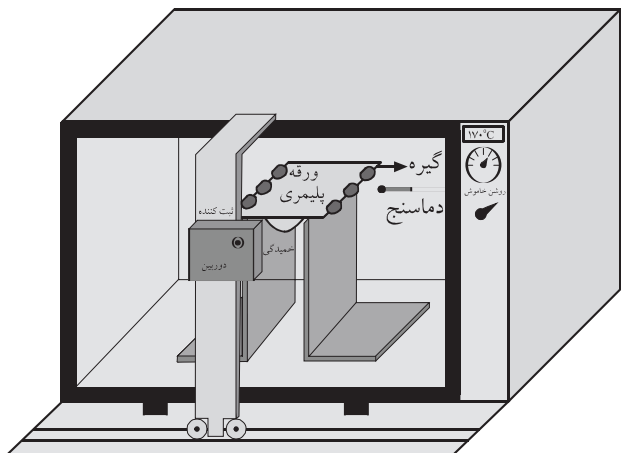
#### روش آمیزه کاری

مقادیر ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی از کلسیم کربنات به کمک اکسترودر

مشکلاتی روبروست. مقاومت کم مذاب پلی پروپیلن سبب خمیدگی بیش از حد ورقه هنگام گرم کردن و نازکی و غیریکنواختی ضخامت در قطعه تولیدی می شود. در ضمن، تغییر فاز از حالت جامد به حالت لاستیکی هنگام گرما دادن در پلی پروپیلن بسیار سریع اتفاق می افتد. در نتیجه، توزیع دمایی شکل دهی گرمایی این پلیمر بسیار باریک است [۲]. از طرف دیگر، ظرفیت گرمایی پلی پروپیلن بسیار بیشتر از پلیمرهای بی شکل است، به طوری که حدود ۲ تا ۲/۵ برابر بیشتر از پلی استیرن گرما احتیاج دارد تا از دمای محیط به دمای شکل دهی گرمایی برسد. این عامل و رسانندگی گرمایی کم پلی پروپیلن، شکل دهی گرمایی را مشکل ساخته، سبب افزایش زمان فرایند می شود [۳].

در چند دهه اخیر، به منظور بهبود قابلیت شکل دهی گرمایی پلی پروپیلن مطالعات فراوانی انجام شده است. در این زمینه، سازندگان دستگاهها و تولید کنندگان مواد، روشهای گوناگون ابداع کرده اند. مثالی از تغییر در تجهیزات و روش شکل دهی، شکل دهی فشاری در حالت جامد (solid phase pressure forming, SPPF) نام دارد. در این شیوه شکل دهی کمتر از دمای ذوب در فشار خیلی زیاد و با ابزار مکانیکی انجام می شود. در فرایند SPPF، شکل دهی قبل از کاهش شدید مدول پلی پروپیلن در محدوده دمایی که در آن ماده هنوز نسبتاً حالت جامد دارد، انجام می گیرد [۴]. از مشکلات این روش، محدودیت آن در تولید محصولات با ضخامت و عمق کم و وجود تنشهای باقیمانده در قطعه است که سبب کم شدن دمای کاربری محصول می شود.

تغییر در شیوه شکل دهی بسیار خاص و محدود بوده، از نظر اقتصادی به صرفه نیست. مناسبترین راههای بهبود قابلیت شکل دهی گرمایی پلی پروپیلن، تغییر در ساختار شیمیایی و یا آمیزه کاری با بعضی مواد دیگر است. اصلاح ساختار شیمیایی با ایجاد شاخه های بلند جانبی، افزایش جرم مولکولی و پهنتر کردن توزیع وزن مولکولی انجام می گیرد که منجر به تولید انواع پلی پروپیلن با مقاومت زیاد مذاب می شود که برای شکل دهی گرمایی مناسبند [۹-۵]. اما، اصلاح شیمیایی روشی محدود و هزینه بر بوده، کمتر در دسترس است و علاوه بر آن در تولید ورق به روش اکستروژن نیز مشکلاتی را به وجود می آورد. بنابراین، روش آمیزه کاری با مواد دیگر که از فرایندهای پس از راکتور است، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. موادی که به این منظور به پلی پروپیلن افزوده می شوند شامل برخی از پلیمرها [۱۲-۱۰]، مواد هسته گذار [۱۶-۱۳] و پرکننده های معدنی اند [۲۰-۱۷]. مهمترین پرکننده معدنی کلسیم کربنات است و در مورد اثر آن روی خواص گرمایی پلی پروپیلن بررسیهای زیادی انجام گرفته است. ثابت شده است که استفاده از این پرکننده موجب بهبود انتقال گرما، افزایش ضریب نفوذ



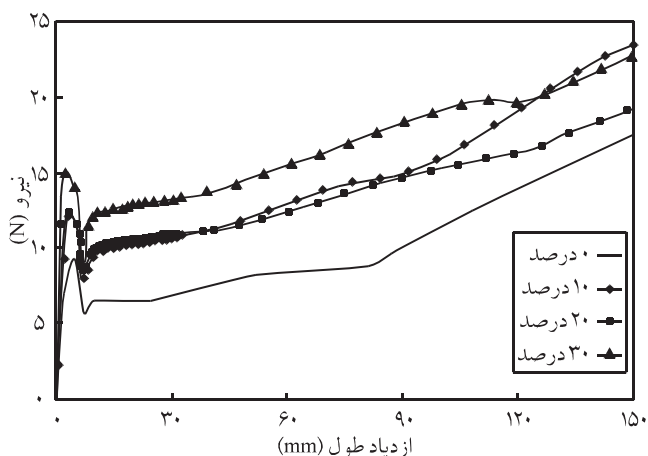
شکل ۲ طرح ساده‌ای از آزمون خمیدگی.

اندازه گیری شاخص جریان مذاب (MFI) در  $230^{\circ}\text{C}$  با وزنه  $2/16\text{ kg}$  مطابق با استاندارد ASTM D1238 انجام شد.

## نتایج و بحث

در فرایند شکل دهی گرمایی رفتار تنش - کرنش در دماهای بالا برای پیش بینی عکس العمل پلیمر هنگام کشیده شدن بسیار مفید است. این امر با استفاده از آزمون کشش داغ، امکان پذیر بوده، شرایط فرایند به ترتیب زیر قابل شبیه سازی است [۲۱-۲۳]:

- دمای گرمخانه کشش داغ متناسب با دمای ورقه در فرایند،



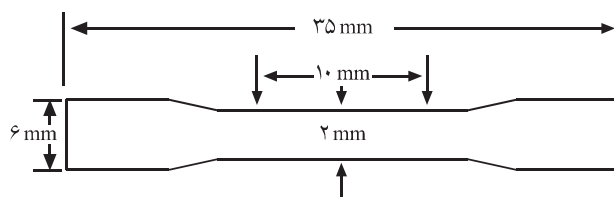
شکل ۳ نمودار نیرو - ازدیاد طول حاصل از آزمون کشش داغ در دمای  $135^{\circ}\text{C}$  و سرعت کشش  $500\text{ mm/min}$  برای مقادیر مختلف کلسیم کربنات.

دو پیچه همسوگرد به داخل پلی پروپیلن خورانده شد. دمای نواحی اکسترودر  $170^{\circ}\text{C}$ ،  $180^{\circ}\text{C}$ ،  $190^{\circ}\text{C}$  و  $200^{\circ}\text{C}$  و سرعت چرخش پیچ برای همه آمیزه‌ها ثابت و برابر با  $200\text{ rpm}$  بود. مذاب حاصل از اکسترودر به وسیله آب خنک شده، به شکل دانه جمع آوری شد. از دانه‌های حاصل به کمک پرس در دمای  $220^{\circ}\text{C}$  و فشار  $25\text{ MPa}$  ورقه‌هایی با ضخامتهای  $1\text{ mm}$  و  $1.5\text{ mm}$  تهیه شد. برای بررسی خواص نمونه‌ها، آزمونهای کشش داغ، خمیدگی و شاخص جریان مذاب انجام شد.

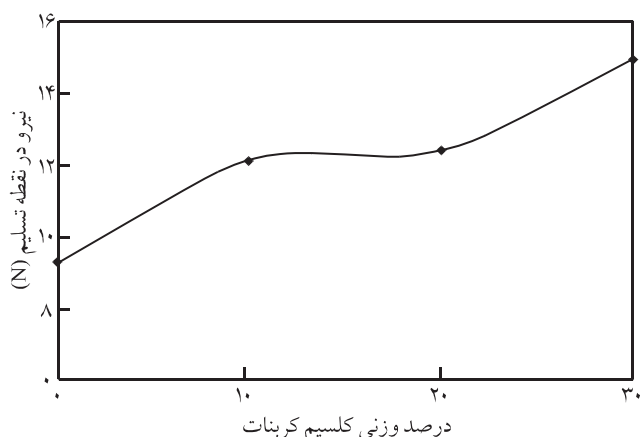
## آزمون کشش داغ

یکی از آزمونهای انجام شده، آزمون کشش داغ بود. مطابق شکل ۱ و طبق استاندارد ASTM D 638 نمونه‌های دمبلی شکل با ضخامت  $1.5\text{ mm}$  از ورقه‌های پلیمری بدست آمده تهیه شدند. قبل از اعمال کشش، حدود  $4\text{ min}$  نمونه پیش گرم شد تا به گرمای یکنواخت برسد. این آزمایش در دستگاه کشش داغ، در دمای  $135^{\circ}\text{C}$  و سرعت کشش  $500\text{ mm/min}$  انجام گرفت. سرعت کشش اعمال شده معادل سرعت تغییر شکل و برابر با  $0.135\text{ s}^{-1}$  است که در محدوده سرعت تغییر شکل مربوط به فرایند شکل دهی گرمایی ( $0.1-10\text{ s}^{-1}$ ) قرار می‌گیرد [۲]. دمای  $135^{\circ}\text{C}$  دمای مناسبی برای این آزمون است زیرا، در دماهای بیشتر به علت محدودیتهای موجود و همچنین نرم شدن بیش از اندازه نمونه‌ها، امکان اندازه گیری میسر نبود. در ضمن، در دماهای بالاتر و در محدوده دمای ذوب اندازه گیری با خطای زیادی همراه است. این دما توسط پژوهشگران دیگر نیز گزارش شده است [۲۱-۲۳].

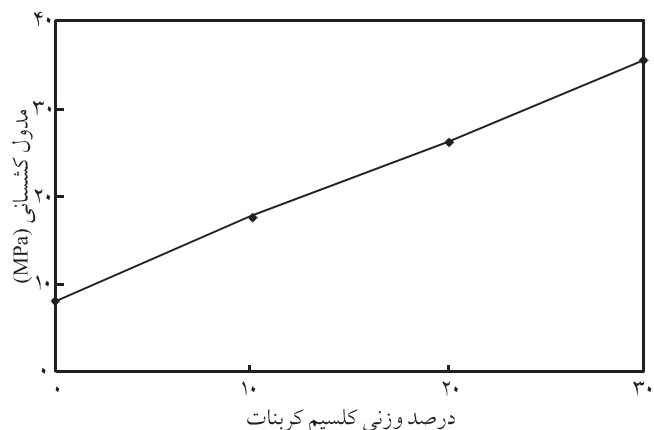
آزمون خمیدگی در گرمخانه داغ، روی ورقه‌هایی با ضخامت  $1\text{ mm}$  انجام شد. شکل ۲ طرح ساده‌ای از این آزمایش را نشان می‌دهد. ورقه پلیمری روی دو پایه فولادی قرار گرفته، با گیره از دو طرف بسته می‌شود. مقدار تغییر ارتفاع در مرکز ورقه (جایی که حداکثر خمیدگی رخ می‌دهد)، به وسیله دوربینی با دقت ۵ رقم اعشار برحسب سانتیمتر ثبت شده، نمودار فاصله خمیدگی ورقه برحسب زمان رسم می‌شود. این آزمون در دمای  $175^{\circ}\text{C}$  پس از  $3\text{ min}$  زمان پیش گرم، به مدت  $10\text{ min}$  و با فاصله زمانی  $30\text{ s}$  انجام شد. از شیب نمودار بدست آمده در قسمت خطی، سرعت خمیدگی محاسبه شد.



شکل ۱ نمونه دمبلی شکل برای آزمون کشش داغ.



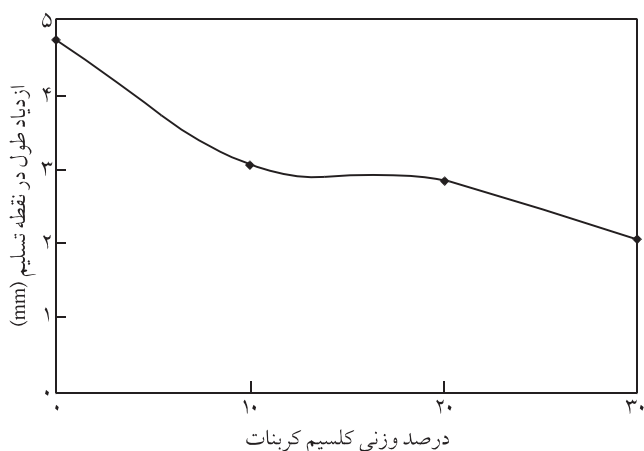
شکل ۵ نیرو در نقطه تسلیم بر حسب مقدار کلسیم کربنات.



شکل ۴ اثر مقدار کلسیم کربنات روی مدول کشسانی.

ایجاد می کند. اما، با توجه به اثر کلسیم کربنات بر مقدار ازدیاد طول تا پارگی، می توان تا حدودی مشکل ناشی از افزایش نیرو را جبران کرد. مطابق با شکل ۶ ازدیاد طول در نقطه تسلیم با افزایش مقدار کلسیم کربنات کاهش می یابد. این کاهش نشان دهنده آن است که ورقه پلی پروپیلن پر شده با کلسیم کربنات را می توان در نسبتهای کشش کمتر در مقایسه با پلی پروپیلن خالص شکل داد. این امر خطرات ناشی از تنشهای باقیمانده در قطعه تولیدی را به حداقل رسانده، موجب افزایش پایداری ابعادی به ویژه در قالبهای کم عمق می شود.

اثر کلسیم کربنات روی مدول پس از تسلیم در شکل ۷ نشان داده شده است. این کمیت از شیب نمودار نیرو - ازدیاد طول نمونه ها (شکل ۳) پس از نقطه تسلیم بدست می آید. برای به حداقل رساندن خطای محاسبه برای همه نمونه ها شیب بخش خطی واقع در محدوده ۱۵ تا ۶۰ mm به عنوان مدول پس از تسلیم گزارش شده است. همان طور که



شکل ۶ تغییرات ازدیاد طول در نقطه تسلیم با مقدار کلسیم کربنات.

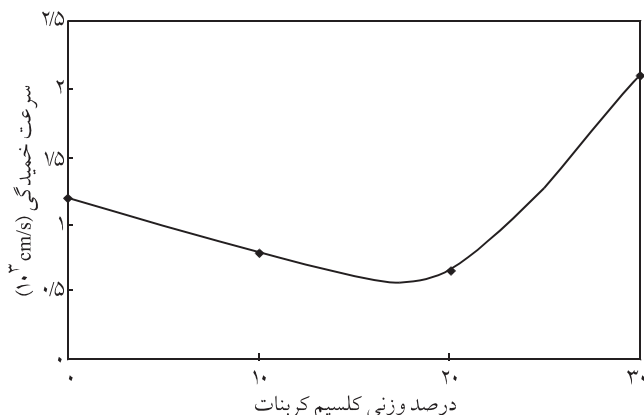
- سرعت کشش آزمون متناسب با سرعت شکل دهی ورقه گرم شده (سرعت کرنش در فرایند)،

- درصد تغییر طول با مقدار کشیده شدن در قالب.

شکل ۳ نمودار نیرو بر حسب ازدیاد طول حاصل از آزمون کشش داغ را در دمای  $135^{\circ}\text{C}$  و سرعت کشش  $500 \text{ mm/min}$  برای پلی پروپیلن خالص و نمونه های دارای کلسیم کربنات نشان می دهد. کمیت های مهم حاصل از این نمودارها شامل مدول کشسانی، نیرو در نقطه تسلیم، ازدیاد طول در نقطه تسلیم و مدول پس از تسلیم است.

مدول کشسانی از شیب نمودار در بخش خطی در ازدیاد طولهای بسیار کم بدست می آید. تغییرات این کمیت با مقدار کلسیم کربنات در شکل ۴ نشان داده شده است. افزودن کلسیم کربنات باعث افزایش مدول کشسانی می شود. با زیاد شدن مقدار کلسیم کربنات از ۱۰ به ۳۰ درصد وزنی، مدول کشسانی بیشتر می شود. با توجه به اینکه آمیزه تهیه شده در واقع کامپوزیتی پودری از پلیمر و پرکننده معدنی است، طبق قوانین حاکم بر این مواد، می توان گفت که مقدار مدول کشسانی ارتباط مستقیمی با افزایش مقدار پرکننده دارد. این عامل، تعیین کننده مقاومت ورقه پلیمری در برابر خمیدگی در ابتدای مرحله گرم کردن از فرایند شکل دهی گرمایی است. با بیشتر شدن مدول کشسانی، استحکام ماده افزایش یافته، مقاومت در برابر خمیدگی بیشتر می شود.

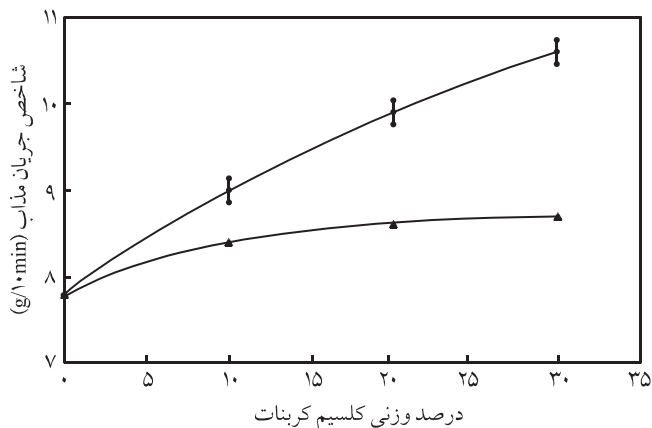
تغییرات نیرو و ازدیاد طول در نقطه تسلیم در مقادیر مختلف درصد وزنی کلسیم کربنات، به ترتیب در شکل های ۵ و ۶ آورده شده است. نیرو در نقطه تسلیم در نمونه های دارای کلسیم کربنات نسبت به پلی پروپیلن خالص بیشتر است و با افزایش مقدار پرکننده، زیاد می شود. با توجه به چگونگی اثر پرکننده بر مدول کشسانی، این افزایش منطقی به نظر می رسد. از آنجا که نیرو در نقطه تسلیم مرتبط با نیروی لازم در فرایند شکل دهی گرمایی است، افزایش آن مشکلاتی در تولید قطعه نهایی



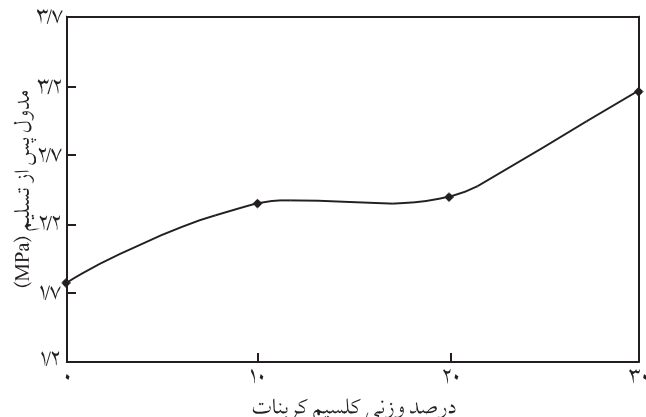
شکل ۹ سرعت خمیدگی بر حسب درصد کلسیم کربنات.

خمیدگی به ویژه در زمانهای طولانی تر شده است. با توجه به اینکه آزمون در دمایی بیشتر از دمای ذوب پلی پروپیلن انجام شده، افزایش سرعت خمیدگی ناشی از ازدیاد چگالی و وزن ورقه تهیه شده و افزایش انتقال گرما در نمونه‌های دارای مقادیر بیشتر کلسیم کربنات است. همین روند برای مقادیر سرعت خمیدگی بر حسب درصد وزنی کلسیم کربنات مشاهده شده است (شکل ۹).

برای بررسی رفتار نمونه‌ها در فرایند اکستروژن و تولید ورقه، شاخص جریان مذاب اندازه گیری شد. شکل ۱۰ تغییرات این عامل را با مقدار کلسیم کربنات موجود در نمونه‌ها نشان می‌دهد. برای حذف اثر وزن پرکننده معدنی در افزایش شاخص جریان مذاب، در هر درصد وزنی، معادل حجم کلسیم کربنات، پلی پروپیلن جایگزین شد و با توجه به چگالیهای کلسیم کربنات و پلی پروپیلن ( $2/71$  و  $0/9 \text{ g/cm}^3$ ) مقادیر جدید MFI بدست آمد که در شکل به عنوان MFI محاسباتی نشان داده



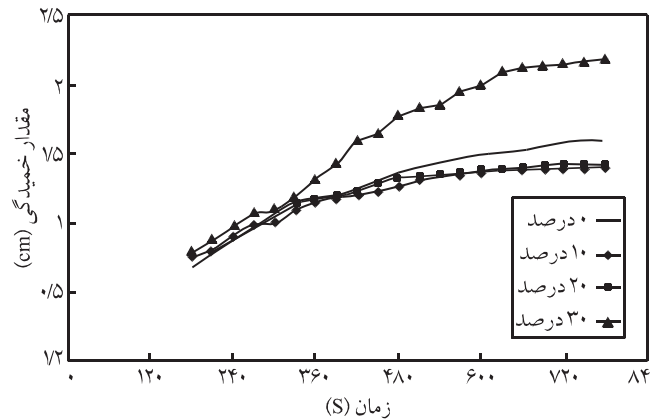
شکل ۱۰ تغییرات شاخص جریان مذاب با مقدار کلسیم کربنات در آمیزه‌ها: (◆) حاصل از آزمایش و (▲) محاسبه شده.



شکل ۷ اثر کلسیم کربنات روی مدول پس از تسلیم.

در شکل ۷ مشاهده می‌شود با افزودن کلسیم کربنات مقدار مدول پس از تسلیم، افزایش می‌یابد. این افزایش به ویژه در ۳۰ درصد وزنی کلسیم کربنات قابل توجه است. عامل یاد شده به مقدار مقاومت پلیمر در مقابل تغییر شکل پلاستیک مربوط می‌شود [۲۲، ۲۳]. البته باید خاطر نشان کرد که مقدار محاسبه شده برای این عامل، بسیار وابسته به محدوده انتخابی از نمودار نیرو - ازدیاد طول است.

نمودار حاصل از آزمون خمیدگی ورقه‌های پلی پروپیلن خالص و نمونه‌های پر شده با کلسیم کربنات در دمای  $175^\circ\text{C}$  در شکل ۸ نشان داده شده است. مقدار خمیدگی ورقه‌ها در مقادیر ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی از کلسیم کربنات، کمتر از پلی پروپیلن معمولی است. این امر ناشی از افزایش مدول و مقاومت اولیه پلیمر در برابر تغییر شکل در اثر افزودن کلسیم کربنات است. همان طور که مشاهده می‌شود افزودن ۳۰ درصد وزنی کلسیم کربنات به پلی پروپیلن سبب افزایش قابل ملاحظه مقدار



شکل ۸ مقدار خمیدگی در نمونه‌ها در درصدهای مختلف کلسیم کربنات.

## نتیجه گیری

در این پژوهش، برخی از خواص آمیزه های پلی پروپیلن پر شده با کلسیم کربنات بررسی شد. در مقایسه با پلی پروپیلن معمولی، نمونه های دارای پرکننده مدول کشسانی بیشتر و ازدیاد طول تسلیم کمتری را نشان دادند. مدول کشسانی بیشتر نشان دهنده مقاومت خمیدگی بیشتر بوده، از دیاد طول تسلیم کمتر نیز امکان شکل دهی گرمایی را در عمق کششهای کمتر بدون ایجاد تنشهای باقیمانده فراهم می آورد. از طرف دیگر نتایج آزمون خمیدگی حاکی از آن است که افزودن کلسیم کربنات تا ۲۰ درصد وزنی مقدار و سرعت خمیدگی ورقه پلیمری را کاهش می دهد. افزودن کلسیم کربنات سبب بیشتر شدن شاخص جریان مذاب می شود که این امر منجر به تسهیل فرایند اکستروژن و تهیه ورق خواهد شد. وجود این پرکننده علاوه بر آن که فرایند شکل دهی گرمایی پلی پروپیلن را بهبود می دهد، از نظر اقتصادی نیز بسیار سودمند خواهد بود.

شده است. با افزایش کلسیم کربنات، مقدار شاخص جریان مذاب در هر دو حالت افزایش می یابد و نشان می دهد که نمونه های پر شده با کلسیم کربنات را می توان در دمای کمتر و با صرف انرژی کمتری اکستروژن کرد. بیشتر شدن مقدار شاخص جریان مذاب محاسبه شده با افزودن کلسیم کربنات را می توان با پدیده سر خوردن آمیزه روی سطح دیواره مرتبط دانست. پدیده سر خوردن روی سطح دیواره، توسط برخی از پژوهشگران برای آمیزه های پلیمری پر شده گزارش شده است [۲۴].

با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش و نتایج بدست آمده توسط سایر پژوهشگران، می توان گفت که افزودن کلسیم کربنات علاوه بر مزیت های اقتصادی، افزایش انتقال گرما، کاهش گرمای ویژه و زمان تولید، در بهبود فرایند شکل دهی گرمایی پلی پروپیلن مفید است. باید توجه داشت که در مقادیر بیشتر کلسیم کربنات افزایش مقدار خمیدگی ورقه را می توان با کاهش دمای فرایند جبران کرد.

## مراجع

1. Karger Kocsis J., *Polypropylene*, Kluwer Academic, London, 1st ed., 845-852, 1999.
2. Throne J.L., *Technology of Thermoforming*, Carl Hanser Verlag, Munich, 1st ed., Chap. 9, 1996.
3. Tripathi D., *Practical Guide to Polypropylene*, RAPRA, Shawbury, 1st ed., 86-87, 2002.
4. Throne J.L., *Advances in Thermoforming*, *Rapra Rev. Rep.*, Report 93, **8**, 3-25, 1997.
5. Yoo H.J. and Done D., *Rheology of High Melt Strength Polypropylene*, *ANTEC*, 569-572, 1992.
6. Hylton D.C. and Cheng C.Y., *Thermoform Polypropylene on Conventional Equipment*, *Plast. Eng.*, **44**, 55-57, 1988.
7. McHugh K. and Ogale K., *High Melt Strength Polypropylene for Melt Phase Thermoforming*, *ANTEC*, 452-455, 1990.
8. Lau H.C., Bhattacharya S.N. and Field G.J., *Influence of Rheological Properties on the Sagging of Polypropylene and ABS Sheet for Thermoforming*, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 1564-1570, 2000.
9. Gotsis A.D. and Zeevenhoven B.L., *The Effect of Long Chain Branching on the Processability of Polypropylene in Thermoforming*, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 973-981, 2004.
10. Johnson R. and Ilenda C., *Modifiers that Improve the Thermoformability of Polypropylene*, *ANTEC*, 501-505, 1992.
11. Scheibelhofer A., Wimolkiatisak A. and Leonard B., *Highly Thermoformable Polyolefin Alloys*, *ANTEC*, 629-632, 1993.
12. Cruz C.A., *The Sag Process in Modified Polypropylene*, *ANTEC*, 854-858, 1994.
13. Jacoby P., Yang J.C. and Kissel W.J., *A New Polypropylene Resin with Enhanced Thermoformability*, *ANTEC*, 865-871, 1994.
14. Macauley N., Harkin-Jones E. and Murphy W.R., *Thermoforming Polypropylene*, *Plast. Eng.*, **52**, 33-34, 1996.
15. Macauley N., Harkin-Jones E. and Murphy W.R., *The Influence of Nucleating Agents on the Extrusion and Thermoforming of Polypropylene*, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 516-523, 1998.
16. Jacoby P., Wu J. and Heiden M., *Thermoformable Polypropylene-based Sheet*, *US Pat.* 5, 310,584, 1999.
17. Malpass V. and Kempthorn J., *Setting Conditions for Polyolefin Thermoforming*, *Plast. Eng.*, **42**, 53-57, 1986.
18. Malpass V., Kempthorn J. and Dean A., *Estimating Thermoforming Behavior of Mineral-filled Polypropylenes*, *Plast. Eng.*, **45**, 27-31, 1989.
19. Malpass V., Kempthorn J. and Dean A., *Processing Mineral Filled Polypropylenes for Quality Packaging*, *ANTEC*, 183-186,

- 1989.
20. Maier C. and Calafut T., *Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook*, Plastics Design Library, New York, 1st ed., 234-235, 1998.
21. Malpass V.E. and White C.H., Predict ABS Performance in Thermoforming, *Soc. Plast. Eng.*, **27**, 23-31, 1971.
22. Macauley N., Harkin-Jones E. and Murphy W.R, Method of Assessing Thermoformability of Extruded Polypropylene Sheet, *Plast. Rubber Compos. Process. Appl.*, **26**, 165-171, 1997.
23. Prosser W., Hine P. J. and Ward I. M., Investigation into Thermoformability of Hot Compacted Polypropylene Sheet, *Plast. Rubber Compos. Process. Appl.*, **29**, 401-410, 2000.
24. *Rheology of Filled Polymer System*, Shenoy A.V. (Ed.), Kluwer Academic, London, 1st ed., Chap. 3, 1999.