



اثر دما و نانوذرات کربنات کلسیم بر خواص کششی پلی اتیلن با چگالی متوسط

سمانه صاحبیان سقی، سید مجتبی زبرجد*، سید عبدالکریم سجادی

مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه متالورژی و مواد، صندوق پستی ۹۱۷۷۵/۱۱۱

دریافت: ۸۶/۸/۱۴، پذیرش: ۸۷/۲/۱۵

چکیده

به منظور بررسی اثر نانوذرات کربنات کلسیم در دمای بالا بر رفتار کششی پلی اتیلن با چگالی متوسط، نمونه‌های نانوکامپوزیتی با ترکیبات ۰، ۵، ۲ و ۱۰ درصد وزنی از کربنات کلسیم به روش قالب‌گیری فشاری تهیه شد. فیلم‌های تهیه شده با ضخامت حداکثر ۱۰ mm با استفاده از دستگاه تجزیه گرمای مکانیکی، زیر بارگذاری کششی در دماهای ۶۰، ۳۰ و ۹۰°C قرار گرفتند. نتایج بررسی‌ها نشان داد که افزایش نانوذرات کربنات کلسیم باعث افزایش استحکام و مدول نمونه‌های نانوکامپوزیتی در مقایسه با نمونه پلی اتیلن با چگالی متوسط شده است. با افزایش دما نیز این روند افزایشی استحکام، با افزایش نانوذرات کربنات کلسیم وجود دارد.

واژه‌های کلیدی

پلی اتیلن با چگالی متوسط،
نانوذرات کربنات کلسیم،
نانوکامپوزیت،
خواص کششی در دمای بالا

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

zebarjad@um.ac.ir

The Effect of Temperature and Nano-sized Calcium Carbonate on Tensile Properties of Medium Density Polyethylene

S. Sahebian, S.M. Zebarjad*, and S.A. Sajjadi

Department of Materials Science and Engineering, Engineering Faculty, Ferdowsi University of Mashhad, P. O. Box: 91775/1111, Mashhad, Iran

Received 5 November 2007; accepted 4 May 2008

Abstract

In the present work, high temperature tensile properties of medium density polyethylene (MDPE) and its nanocomposites are investigated. For this purpose MDPE reinforced with different weight percentages of nano-sized calcium (2, 5, 10) are produced by compression moulding method. Tensile tests have been carried out at different temperatures, i.e. 30, 60, 90 C using thermomechanical analysis (TMA) apparatus. Besides, the fracture surface of MDPE and MDPE/CaCO₃ nanocomposites are also investigated using scanning electron microscopy (SEM). The TMA results indicate that the elastic modulus and yield stress have increased by addition of nanosized calcium carbonate as reinforcement for MDPE. At elevated temperature, the tensile strength is shown to be reduced in all materials including MDPE and its nanocomposites. The obtained results confirm that the reinforcing effect of nano-sized calcium carbonate becomes significant particularly at higher temperatures.

Key Words

MDPE,
nano-sized CaCO₃,
nanocomposite,
high temperature tensile
properties

(* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: zebarjad@um.ac.ir

مقدمه

نمونه‌های مورد بررسی به شکل فیلم تهیه شده و اثر دمای اعمالی به نمونه بر خواص کششی نمونه‌های پلی اتیلن با چگالی متوسط و نانوکامپوزیت‌های آن مورد بررسی قرار گرفته است.

افزودن پرکننده‌های معدنی به زمینه پلیمرهای گرمانرم، مجموعه‌ای از خواص پلیمر را مانند تنش تسلیم، تغییر شکل تسلیم، چقرمگی و استحکام شکست تغییر می‌دهد [۶-۱]. افزایش استحکام، تنش تسلیم و کاهش چقرمگی و قابلیت تغییر شکل ماده از آثار افزایش ذرات معدنی به زمینه گرمانرم‌هاست [۸-۲].

تجربی

مواد

در این پژوهش، از پلی اتیلن با چگالی متوسط HP3840UA به عنوان زمینه استفاده شد. این پلیمر، کوپلیمری از کومونومر بوتن I است که در فاز گازی تهیه شده و توزیع وزن مولکولی آن باریک است و به علت چگالی متوسط، اصطلاحاً پلی اتیلن با چگالی متوسط (medium density polyethylene, MDPE) نام گذاری شده است. این ماده با ترکیبات جاذب UV پایدار شده است. مشخصات پلی اتیلن مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است. از نانوذرات کربنات کلسیم رسوبی و عملیات سطحی شده با ابعاد ۷۰ nm با نام تجاری Socal 312 محصول شرکت Solvay فرانسه به عنوان پرکننده استفاده شد. شکل ۱ تصویر TEM گرفته شده از نانوذرات کربنات کلسیم است. با توجه به شکل، ذرات دارای اندازه متوسط ۷۰ nm و شکل غیریکنواخت هستند.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، دستگاه TMA مدل ۶۰ ساخت شرکت Shimadzu، میکروسکوپ الکترون پویشی مدل LEO1450 و میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل LEO 912AB به کار گرفته شد.

روش‌ها

برای تهیه نمونه‌های نانوکامپوزیت، در ابتدا نانوذرات کربنات کلسیم و پلی اتیلن به روش مکانیکی مخلوط و به منظور جلوگیری از کلوخه شدن ذرات و توزیع بهتر نانوذرات در زمینه پلیمری، مخلوط در محلول متانول به مدت ۴۵ min در معرض امواج فراصوت قرار گرفت. سپس،

جدول ۱- مشخصات پلی اتیلن مورد استفاده.

نقطه نرمی ویکت (°C)	*MFI (g/۱۰min)	چگالی (g/cm ^۳)	پلی اتیلن با چگالی متوسط
۱۱۷	۴/۲	۰/۹۳۷	

* دمای ۱۹۰°C و وزنه ۲/۱۶kg

کربنات کلسیم با مقدار مصرف ۸۵ درصد از کل مواد پرکننده، در صدر ذرات ثانویه قرار گرفته و بیشترین اهمیت را داراست. ماده اولیه کربنات کلسیم به حالت گچ، سنگ آهک و مرمر در دسترس است. کربنات کلسیم به عنوان پرکننده نه تنها باعث کاهش قیمت محصول نهایی می‌شود، بلکه بهبود برخی از خواص محصول را نیز سبب می‌شود.

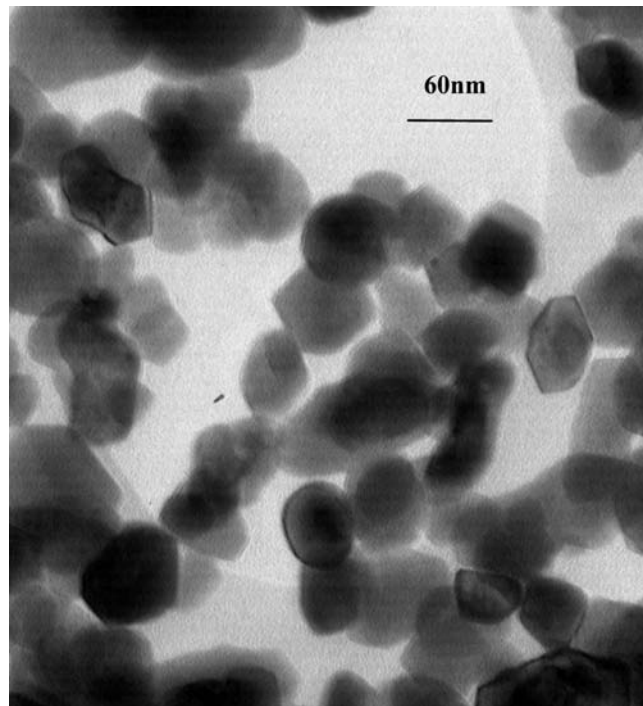
Lazzeri و همکاران اثر استئاریک اسید را بر رفتار مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن سنگین با نانوذرات کربنات کلسیم بررسی کردند. نتایج پژوهش‌های آنها نشان داد، افزودن ۱۰ درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم به پلی اتیلن سنگین، کاهش مدول یانگ و تنش تسلیم نانوکامپوزیت را سبب می‌شود [۹]. علاوه بر این، افزایش پایداری ابعادی، مقاومت خزشی و کاهش ضریب انبساط گرمایی و افت چقرمگی نیز با افزایش نانوذرات کربنات کلسیم به زمینه پلی اتیلن سنگین به دست آمده است [۱۲-۱۰].

یکی از پارامترهای کلیدی مورد بررسی در خواص مکانیکی، بحث تضعیف خواص ماده با افزایش دمای اعمالی به نمونه است. با توجه به ساختار مواد گرمانرم و مقاومت کم این مواد در برابر تغییرات دما به نظر می‌رسد که بررسی مقدار افت خواص این مواد با تغییرات دما باید بررسی شود. نتایج مرور بر پژوهش‌های انجام شده بیانگر وجود تعداد اندکی پژوهش در این زمینه است. افزون بر این در مقالات موجود رفتار گرمایی نمونه‌های کامپوزیتی با ضخامت زیاد بررسی شده است. به طور مثال Yang و همکاران [۷] رفتار خزشی و کششی نمونه کامپوزیتی پلی آمید ۶۶ را در مجاورت پرکننده‌های مختلف ارزیابی کردند. همچنین، اثر تغییرات دما را بر خواص کششی مواد مزبور مورد بررسی قرار دادند [۷]. نتایج پژوهش‌های آنها نشان داد که با افزایش دما روند کاهش تغییرات مدول کشسان و استحکام پلی آمید در مجاورت پرکننده‌ها کمتر از نمونه خالص است و نمونه‌های نانوکامپوزیتی مقاومت بیشتری را در برابر تغییرات دما نشان می‌دهند.

از آن جا که اثر افزایش دما بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت پلی اتیلن با چگالی متوسط تقویت شده با نانوذرات کربنات کلسیم مورد بررسی قرار نگرفته است و از طرفی زمینه پرکاربرد این مواد در صنعت، استفاده از آنها به شکل فیلم است، بدین منظور در این پژوهش،

تجزیه گرمای مکانیکی (TMA) به کار گرفته شد. نمونه ها با ضخامت حدود ۱۰ mm به وسیله پین های خارجی به فک های دستگاه TMA متصل می شوند. حداکثر مقدار نیروی اعمالی به وسیله دستگاه ۵ N بود. در این آزمایش ها نمونه ها با سرعت ۱ mm/min تا مقدار تغییر ابعاد ۵ mm در دماهای ۳۰، ۶۰ و ۹۰°C بررسی شدند. ابعاد نمونه های به کار رفته در این پژوهش ۱۰×۱۰×۰/۱ mm بود.

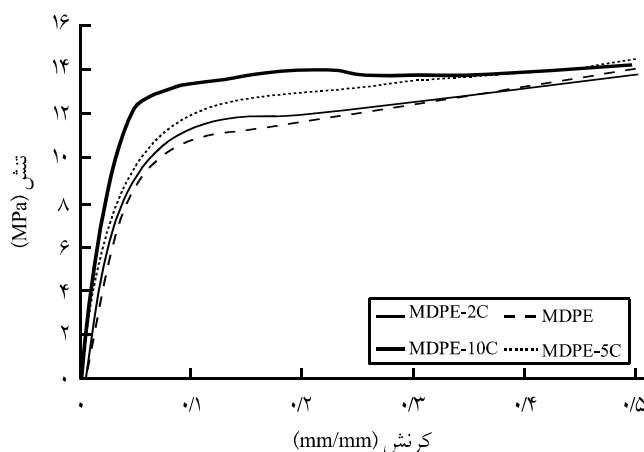
برای بررسی ساز و کار تغییر شکل، سطح شکست، چگونگی توزیع نانوذرات و برای اطمینان از توزیع مناسب نانوذرات کربنات کلسیم در زمینه پلی اتیلن ارزیابی به روش میکروسکوپی به وسیله میکروسکوپ الکترون پویشی انجام شد. با توجه به ضخامت کم فیلم ها، نمونه ها در بستری فلزی کاشته شده و با ولتاژ کاری ۱۰ kV به منظور به حداقل رساندن آسیب به سطح نمونه پلیمری و کاهش دمای ایجاد شده روی سطح به وسیله میکروسکوپ الکترون پویشی بررسی شدند. همچنین، شکل شناسی نانوذرات و اندازه قطر تقریبی ذرات به وسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری ارزیابی شد.



شکل ۱- تصویر TEM گرفته شده از نانوذرات کربنات کلسیم.

نتایج و بحث

شکل ۲، تغییرات تنش بر حسب کرنش را برای نمونه های MDPE-10C، MDPE-5C، MDPE-2C و MDPE در دمای محیط نشان می دهد. با توجه به شکل، افزودن نانوذرات صلب کربنات کلسیم به زمینه پلیمری، منجر به افزایش استحکام نمونه ها شده است. افزون بر این، حد پلاستیک و تنش تسلیم نیز با وجود نانوذرات کربنات کلسیم



شکل ۲- تغییرات تنش بر حسب کرنش برای نمونه های MDPE-10C، MDPE-5C، MDPE-2C و MDPE در دمای محیط.

به منظور حذف متانول، محلول در محدوده دمایی ۷۰-۶۰°C قرار گرفته تا به طور کامل حلال از محلول خارج شود. پس از تهیه پودر نانوکامپوزیت، پودر مورد نظر بین دو ظرف شیشه ای به مدت ۵ min در محدوده دمایی ۱۸۰-۱۷۰°C زیر فشار قرار گرفته و در نهایت فیلم ها در دمای محیط سرد شدند. در جدول ۲ نمونه های مورد استفاده و علامت های اختصاری به کار گرفته شده در این پژوهش آورده شده است.

برای بررسی رفتار کششی نمونه ها در دماهای مختلف، دستگاه

جدول ۲- معرفی پلی اتیلن به کار رفته در این پژوهش.

علامت اختصاری	نوع پلی اتیلن
MDPE	با چگالی متوسط
MDPE-2C	با چگالی متوسط و تقویت شده با ۲ درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم
MDPE-5C	با چگالی متوسط و تقویت شده با ۵ درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم
MDPE-10C	با چگالی متوسط و تقویت شده با ۱۰ درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم

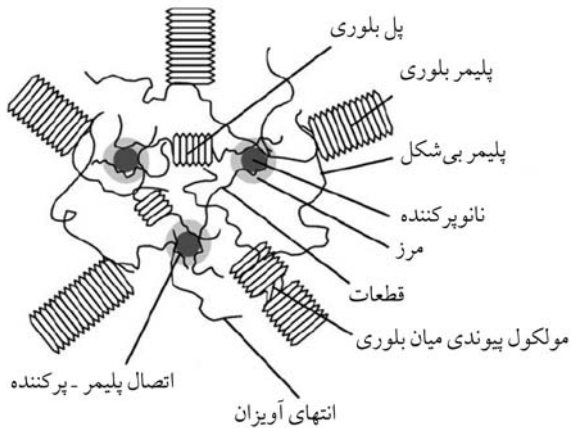
افزایش یافته است.

شکل ۳، تغییرات مدول کشسان را به روش Chord (۱-۲٪) نشان می دهد. با توجه به شکل، نانوذرات کربنات کلسیم، مدول و استحکام تسلیم نمونه را افزایش می دهند. علت این امر به صلیبت نانوذرات، محدود شدن حرکت زنجیرها و تغییر ساختار پلیمر به علت تغییر حجم مناطق منظم و بی شکل بر می گردد.

ارزیابی خواص گرمایی نمونه ها، نشان می دهد که دمای شیشه ای شدن در حضور نانوذرات کربنات کلسیم افزایش می یابد [۱۲]. این پدیده بیان گر اثر نانوذرات در محدود کردن حرکت زنجیرها و افزایش صلیبت آنهاست. به علاوه با محاسبه سطح زیر منحنی ذوب برای نمونه خالص و نانوکامپوزیتی [۱۲]، مشاهده شد که درصد بلورینگی در حضور نانوذرات افزایش می یابد. افزایش مناطق منظم در زمینه پلیمری نیز از جمله عوامل اثر گذار بر افزایش مدول کشسان است که باید به دلایل افزایش مدول در نمونه های نانوکامپوزیتی افزود [۱۲].

با توجه به این که ذرات دارای ابعاد نانو هستند، صرف نظر از مناطق کلوخه شده، در یک درصد وزنی و حجمی معین تعداد بسیار زیادی ذره در زمینه پلیمری پخش شده و فاصله ذرات در مقایسه با ذرات در ابعاد میکرون بسیار کم است [۱۳].

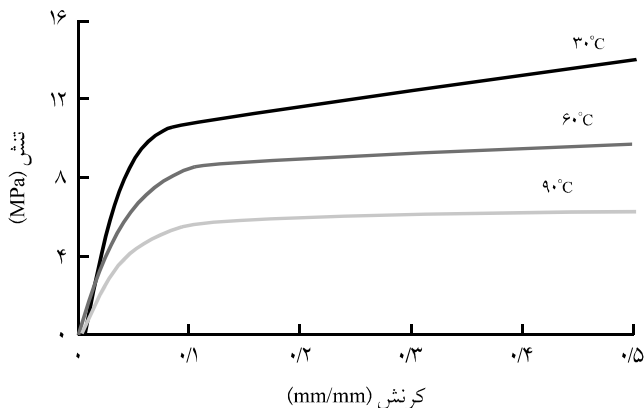
شکل ۴، طرح کلی ساختار نانوذرات و زمینه پلیمر نیمه بلوری آن را نشان می دهد. با توجه به فاصله کم نانوذرات از یک دیگر، شبکه ای بسیار چگال و سفتی با تشکیل مناطقی مانند اتصال پرکننده - پلیمر، پل های پلیمری اتصال دهنده ذرات و مرز ایجاد شده بین نانوذرات و زمینه پلیمری حاصل می شود. در نتیجه تشکیل این شبکه چگال، کاهش تحرک زنجیرهای پلیمری و افزایش پایداری ابعادی و استحکام در نمونه نانوکامپوزیتی در مقایسه با نمونه پلی اتیلن خالص مشاهده می شود [۷، ۱۳]. این روند افزایشی در نمونه های نانوکامپوزیتی با درصد



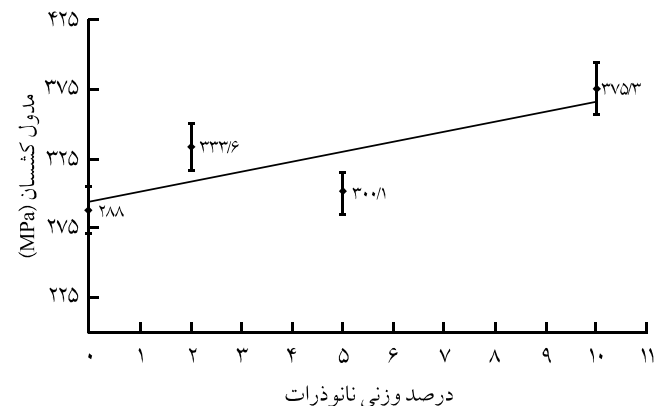
شکل ۴ - طرح کلی ساختار نانوذرات و زمینه پلیمر نیمه بلوری آن در کامپوزیت [۷].

وزنی بیشتر از نانوذرات کربنات کلسیم زیادتر می شود. در شکل ۵، اثر متغیر دما بر منحنی تنش - کرنش MDPE نشان داده شده است. با توجه به شکل، با افزایش دما، به علت افزایش حرکت اتم ها و کاهش نیروهای بین مولکولی بین زنجیرها، کاهش استحکام و افزایش انعطاف پذیری در ماده حاصل می شود. با توجه به شکل، مدول و استحکام تسلیم در اثر افزایش دما نیز کاهش می یابد.

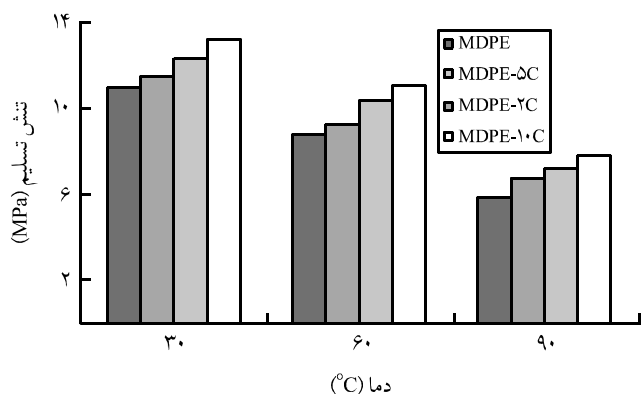
در شکل های ۶ و ۷، منحنی های تنش - کرنش نمونه های نانوکامپوزیتی و نمونه خالص MDPE در دماهای ۶۰ و ۹۰°C مقایسه شده است. با توجه به این شکل ها و مقایسه آنها با یک دیگر مشاهده می شود که با افزایش نانوذرات کربنات کلسیم به زمینه پلیمری، مقاومت زمینه در برابر افت خواص، افزایش می یابد. علاوه بر این، تغییرات تنش - کرنش پلی اتیلن خالص و نانوکامپوزیت های آن در دمای محیط مشابه



شکل ۵ - اثر متغیر دما بر منحنی تنش - کرنش MEPD.



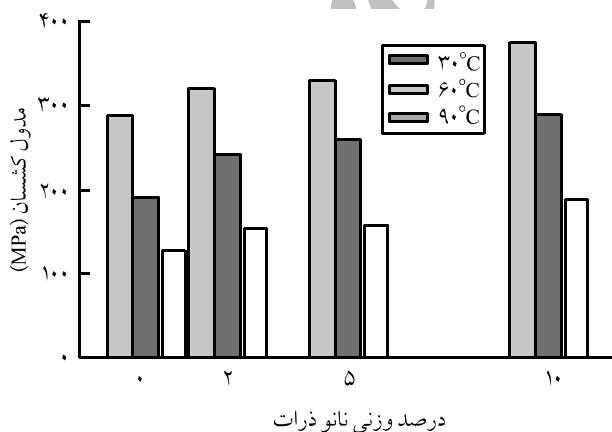
شکل ۳ - تغییرات مدول کشسان به روش Chord (1-2%) برای MDPE و نانوکامپوزیت های آن در دمای محیط.



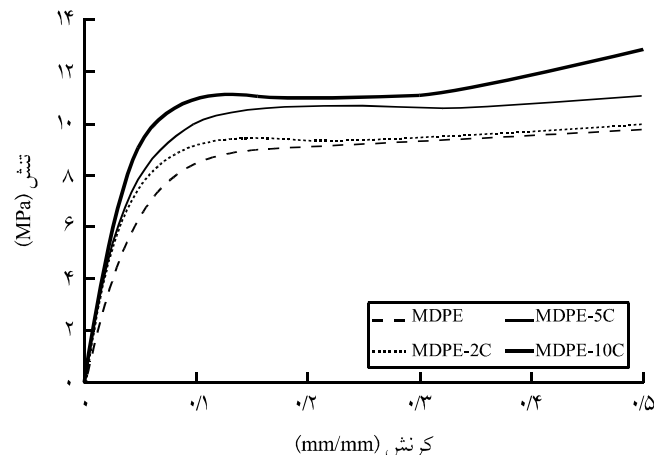
شکل ۸ - تغییرات تنش تسلیم با افزایش نانوذرات کربنات کلسیم بر حسب دما برای نمونه های MDPE-2C, MDPE-5C, MDPE-10C و MDPE.

بیشتر می شود. با مقایسه شکل های ۲، ۶ و ۷ این اثر کاملاً مشخص می شود.

تغییرات تنش تسلیم (۴٪) و مدول کشسان (۵٪) با افزایش دما در شکل های ۸ و ۹ به ترتیب، برای نمونه های MDPE و نانوکامپوزیت های آن آورده شده است. با توجه به این شکل ها، با افزایش دما و افزایش حرکت مولکول ها و زنجیرها، نیروی بین مولکولی تضعیف شده و مقدار تنش تسلیم و مدول کشسان ماده روند نزولی نشان می دهد. اما با توجه به نتایج DSC [۱۲]، افزایش دمای شیشه ای و درصد بلورینگی، بیان گر اثر مثبت نانوذرات بر زمینه پلیمری و محدود کردن حرکت زنجیرهاست. در نتیجه، در حضور نانوذرات کربنات کلسیم، آزادی حرکت زنجیرهای پلیمری کاهش یافته و نمونه افت خواص استحکامی

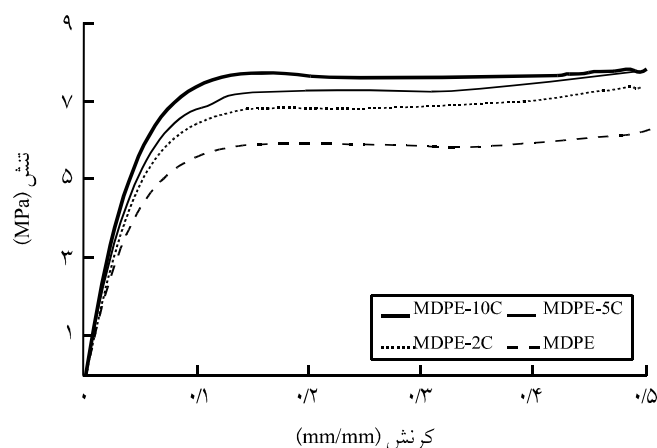


شکل ۹ - تغییرات مدول کشسان با افزایش نانوذرات کربنات کلسیم بر حسب دما برای نمونه های MDPE-2C, MDPE-5C, MDPE-10C و MDPE.

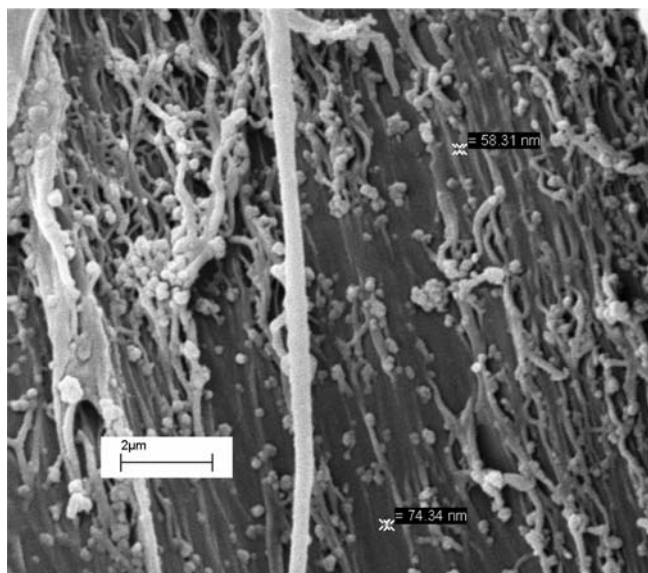


شکل ۶ - تغییرات تنش بر حسب کرنش در دمای ۶۰ °C برای نمونه های MDPE و نانوکامپوزیت های آن.

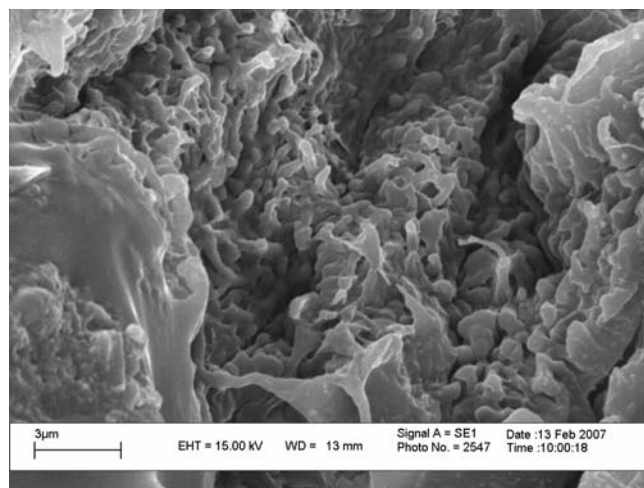
و بسیار به یک دیگر نزدیک است، ولی با افزایش دما به علت ناپایداری زمینه پلیمری و حساسیت شدید به دما، این تفاوت قابل ملاحظه می شود. علت این امر را می توان به وجود نانوذرات کربنات کلسیم در تشکیل یک شبکه سه بعدی چگال از نانوذرات کربنات کلسیم و زنجیرهای پلیمری مرتبط دانست که تحرک زنجیرها را کاهش داده و در نتیجه نمونه های نانوکامپوزیتی در برابر تغییر دما و افت خواص مقاومت بیشتری را در مقایسه با نمونه پلی اتیلن خالص نشان می دهند. از طرفی، با افزایش درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم به زمینه از ۲ به ۱۰ درصد وزنی، فاصله متوسط ذرات کاهش یافته و در نهایت شبکه چگال تری از نانوذرات و زنجیرهای پلیمری تشکیل می شود. در نتیجه مقاومت ماده با افزایش درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم با تغییر دما



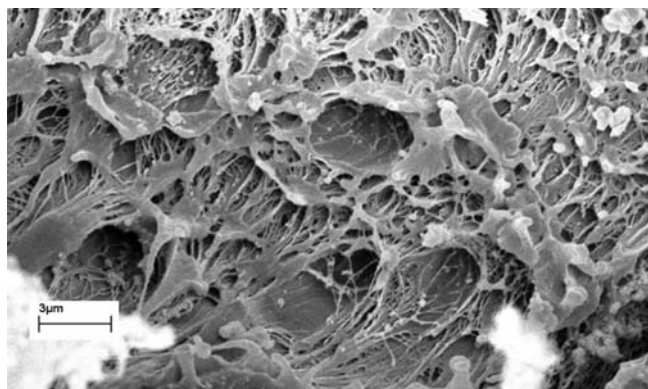
شکل ۷ - تغییرات تنش بر حسب کرنش در دمای ۹۰ °C برای نمونه های MDPE و نانوکامپوزیت های آن.



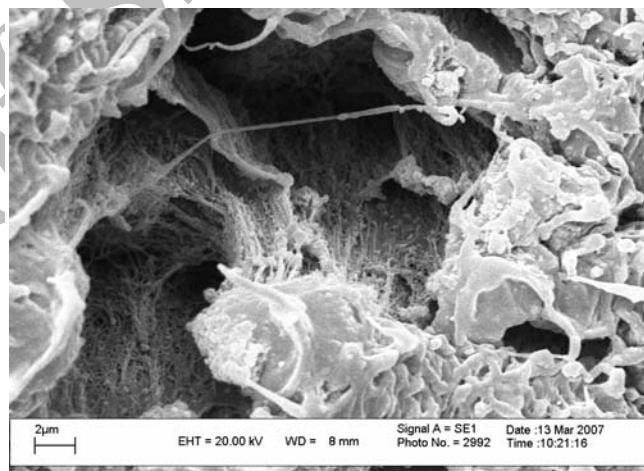
شکل ۱۱ - سطح شکست نمونه MDPE-5C.



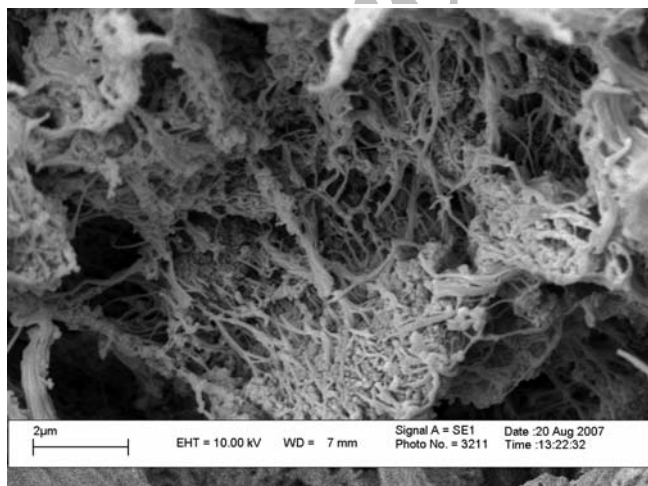
شکل ۱۰ - سطح شکست نمونه MDPE خالص.



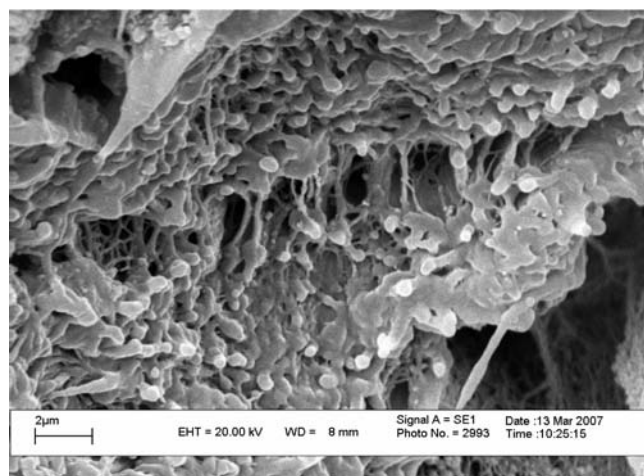
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۱۲ - سطح شکست نمونه MDPE-10C در بزرگ نمایی های مختلف.

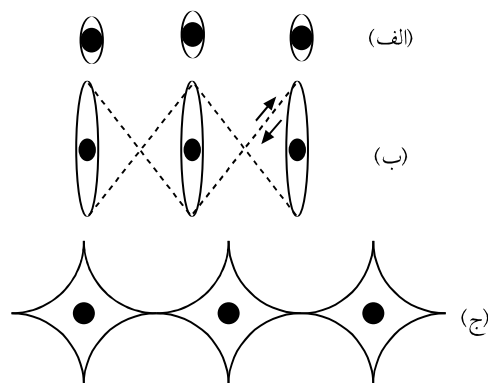
دوم آغاز و حفره های ایجاد شده در جهت اعمال تنش کشیده می شوند و این امر باعث ایجاد حفره می شود. در این مرحله حفره ها به پایداری ابعادی رسیده و شرایط برای گلوبی شدن زمینه بین آنها مهیاست. در مرحله سوم، به دلیل ایجاد تنش های برشی که با جهت تنش اعمالی زاویه ۴۵ درجه می سازند، تغییر شکل برشی در زمینه رخ می دهد. این تغییر شکل سبب پیوستن حفره ها به یک دیگر می شود. به هم پیوستن حفره ها منشأ ایجاد ترک در زمینه و در نهایت شکست نمونه است [۱۴].

نتیجه گیری

به منظور بررسی رفتار کششی پلی اتیلن با چگالی متوسط و تقویت شده با نانوذرات کربنات کلسیم در دمای بالا، نمونه های نانوکامپوزیتی با ترکیبات ۲،۰، ۵ و ۱۰ درصد وزنی کربنات کلسیم به روش قالب گیری فشاری تهیه شد. نمونه های نازک تهیه شده با استفاده از دستگاه TMA زیر بارگذاری کششی در دماهای ۳۰، ۶۰ و ۹۰°C قرار گرفتند. نتایج رفتار کششی نانوکامپوزیت مورد بحث بیانگر این است که با افزایش دمای اعمالی در کلیه نمونه ها، به علت افزایش تحرک زنجیرها و کاهش نیروهای بین مولکولی، استحکام نمونه ها تحت تاثیر قرار گرفته و در نتیجه مدول کشسان و تنش تسلیم کاهش می یابد. اگر چه در نمونه های نانوکامپوزیتی با افزایش دما، استحکام نمونه ها کاهش می یابد، اما این روند کاهش به دلیل اثر نانوذرات و تشکیل شبکه چگال از نانوذرات و زنجیرهای پلیمری در مقایسه با نمونه پلی اتیلن خالص تغییرات کمتری را نشان می دهد. به بیان ساده تر اضافه کردن نانوذرات کربنات کلسیم باعث افزایش مقاومت کششی پلی اتیلن با چگالی متوسط می شود. نکته قابل تامل در پژوهش حاضر، افزایش اثر مثبت نانوذرات کربنات کلسیم در استحکام بخشی پلی اتیلن در دماهای بالاتر از دمای محیط است که این موضوع باب جدیدی در افزایش دمای کاربری پلی اتیلن با چگالی متوسط است.

قدردانی

از آزمایشگاه تحقیقاتی گروه مهندسی شیمی دانشگاه فردوسی مشهد به دلیل در اختیار قرار دادن امکانات آزمایشگاه برای انجام این طرح تشکر و قدردانی می شود.



شکل ۱۳ - مراحل تشکیل ترک در اطراف ذرات صلب پراکنده در ماتریس گرماترم: (الف) جدایش و ایجاد حفره، (ب) کشیده شدن حفره ها و (ج) به هم پیوستن حفره ها [۱۴].

کمتری را نشان می دهد. در نتیجه با افزایش نانوذرات کربنات کلسیم استحکام تسلیم و مدول کشسان در تمام دماها بیشتر می شود.

به منظور ارزیابی ساز و کار تغییر شکل و در نهایت شکست MDPE و نانوکامپوزیت های آن از میکروسکوپ الکترون پوشی استفاده شد. شکل های ۱۰ تا ۱۲ سطوح شکست نمونه های MDPE-10C، MDPE-5C و MDPE را به ترتیب نشان می دهد. در نمونه های نانوکامپوزیتی توزیع نانوذرات از لحاظ مقدار و اندازه در زمینه تقریباً به طور یکنواخت است. هر چند با توجه به انرژی سطحی زیاد ذرات در ابعاد نانو، مناطق کلوخه شده نانوذرات در زمینه مشاهده می شود. با توجه به تفاوت پارامترهای کشسان زمینه و نانوذرات، تشکیل حفره (dimple) در تصاویر قابل مشاهده است.

با توجه به اشکال میکروسکوپی واضح است، در اطراف ذرات ثانویه، زمینه بیشتر کشیده شده و به دلیل عدم چسبندگی کافی و فصل مشترک ضعیف، حفره های کوچک تشکیل و در اثر استمرار تنش، این حفره ها بزرگ تر و به یک دیگر پیوسته شده و باعث ایجاد حفره های بزرگ تر می شوند، در نتیجه قطعه می شکنند. با توجه به مدل ارائه شده توسط Friedrich [۱۴]، که در شکل ۱۳ به طور طرح واره آورده شده است، تشکیل ترک در اطراف ذرات پرکننده را می توان به سه مرحله جدایش، کشیدگی حفره ها و به هم پیوستن حفره ها تفکیک کرد.

در مرحله اول به سبب عدم چسبندگی مناسب بین ذرات پرکننده زمینه جدایش ایجاد می شود. با افزایش تغییر شکل پلاستیک مرحله

مراجع

1. Maiti S.N. and Lopez B.H., Tensile Properties of Polypropylene/Kaolin Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 353-360, 1992.
2. Maiti S.N. and Mahapatro P.K., Mechanical Properties of i-PP/CaCO₃ Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 3101-3110, 1991.
3. Zuiderduin W. C. J., Westzaan C., Huetink J. and Gaymans R.J., Toughening of Polypropylene with Calcium Carbonate Particles, *Polymer*, **44**, 261-275, 2003.
4. Zhanga Q.X., Yua Z.Z., Xiea X.L. and Mai Y.W., Crystallization and Impact Energy of Polypropylene/CaCO₃ Nanocomposites with Nonionic Modifier, *Polymer*, **45**, 5985-5994, 2004.
5. Kwon S., Kim J.K., Kim H., Kundu P.P., Kim T.J., Lee Y.K., Lee B.Y. and Choe S., Tensile Property and Interfacial Dewetting in the Calcite Filled HDPE, LDPE and LLDPE Composites, *Polymer*, **43**, 6901-6909, 2002.
6. Rusu M., Sofian N. and Rusu D., Mechanical and Thermal Properties of Zinc Powder Filled High Density Polyethylene Composite, *Polym. Test.*, **20**, 409-417, 2001.
7. Yang J.L., Zhang Z., Schlarb A.K. and Friedrich K., On the Characterization of Tensile Creep Resistance of Polyamide 66 Nanocomposites. Part I. Experimental Results and General Discussions, *Polymer*, **47**, 2791-2801, 2006.
8. Murty M.V.S., Grulke E.A. and Bhattach Aryya D., Influence of Metallic Additives on Thermal Degradation and Liquefaction of High Density Polyethylene (HDPE), *Polym. Degrad. Stab.*, **61**, 421-430, 1998.
9. Lazzeri A., Zebarjad S.M., Pracella M., Cavalier K. and Rosa R., Filler Toughening of Plastics. Part1. The Effect of Surface Interactions on Physico-mechanical Properties and Rheological Behavior of Ultrafine CaCO₃/High Density Polyethylene Nanocomposites, *Polymer*, **46**, 827-844, 2005.
10. Sahebian S., Zebarjad S.M., Sajjadi S.A., Sherafat Z. and Lazzeri A., Effect of Both Uncoated and Coated Calcium Carbonate on Fracture Toughness of Hdpe/CaCO₃ Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3688-3694, 2007.
11. Sahebian S., Sherafat Z., Zebarjad S.M. and Sajjadi S.A., Investigation on Role of Stearic Acid Content on Dimension Stability of HDPE/CaCO₃ Nanocomposites, *9th Annual Meeting of Iranian Society of Metallurgical Engineers*, Shiraz University, Shiraz, Iran, 15-16 Nov. 2005.
12. Sahebian S., *Effect of Nano-sized Calcium Carbonate on Creep Behavior of Medium Density Polyethylene*, MSc Thesis, Ferdowsi University of Mashad, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran, Jun 2007.
13. Brechet Y., Cavaille J.Y.Y., Chabert E., Chazeau L., Dendievel R. and Flandin L., Polymer Based Nano-composites: Effect of Filler- Filler And Filler-Matrix Interaction, *Adv. Eng. Mater.*, **3**, 571 -577, 2001.
14. Friedrich K., Crazing in Thermoplastic Polymers, *Mater. Sci.*, **16**, 2167-2175, 1981.

ARC