مجلة جامعة طرطوس للبحوث والدراسات العلمية_ سلسلة العلوم الهندسية المجلد (3) العدد (٤) 2019
Tartous University Journal for Research and Scientific Studies- Engineering Sciences Series Vol. (3) No. (4) 2019

تأثير إضافة كربونات الكالسيوم في خصائص بوليمير البولي بروبلين

ماهر الابراهيم*

(تاريخ الإيداع ٢٤ / ٤ / ٢٠١٩ . قُبل للنشر ١٨ / ٨ / ٢٠١٩)

ملخص

عرض هذا البحث دراسة تأثير إضافة كربونات الكالسيوم كمادة مالئة في خصائص بوليمير البولي بروبلين، وأهمها سيولة المادة لمعرفة تغير قيم السيولة للبولي بروبلين؛ وكذلك خصائص الشد لهذا البوليمير مع زيادة نسبة هذه المواد.

حيث أُضيفت كربونات الكالسيوم بنسب وزنية متزايدة، تبدأ من 5% وحتى ٢٥%؛ فتزايدت قيم السيولة للمادة من ٣,٤g/10min إلى ٦,٨ g/10min، عند نسبة إضافة مقدارها ٣٠%.

أدت إضافة كربونات الكالسيوم إلى نقصان في مقاومة الشد ونقصان في الاستطالة، في حين ارتفعت قيمة معامل يونغ عند إضافة كربونات الكالسيوم.

كلمات مفتاحية: بولي بروبلين، كربونات كالسيوم، السيولة، خصائص الشد.

*مدرّس في قسم هندسة التصميم والإنتاج بكلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية بجامعة البعث

مجلة جامعة طرطوس للبحوث والدراسات العلمية_ سلسلة العلوم الهندسية المجلد (3) العدد (٤) 2019

Tartous University Journal for Research and Scientific Studies- Engineering Sciences Series Vol. (3) No. (4) 2019

The effect of adding calcium carbonate on properties of polypropylene

***Maher Al-Ibrahim**

(Received 24 / 4 / 2019 . Accepted 18 / 8 / 2019)

Abstract

This work presented a study on the effect of adding calcium carbonate as filler on the properties of polypropylene, especially the fluidity of the material and the tensile properties in order to determine the change of these properties of the high-density polypropylene while increasing the percentage of this material.

The calcium carbonate was added in increasing percentages from 5% to 30% and the fluidity increased from 3.4 g/10min to 6.8 g/10min.

By adding of the calcium carbonate the tensile strength and the tensile strain decreased, while the tensile modules increased.

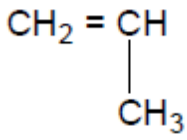
Keywords: polypropylene, , calcium carbonate, fluidity, tensile properties.

*Department of Design and Production Engineering - Faculty for Mechanical and Electrical Engineering – Al-Baath University

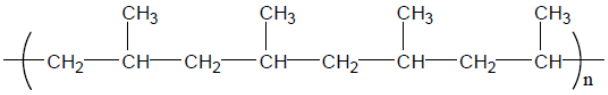
مقدمة:

١ – البولي بروبلين

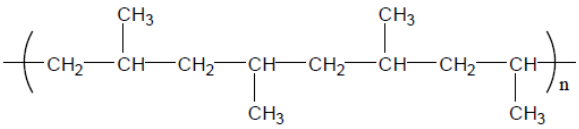
أُنتِج البولي بروبلين أول مرة من قبل G. Natta لاحقاً لأعمال K. Ziegler من خلال بلمرة مونومير البروبلين في عام ١٩٥٤ (الشكل ١). يحتوي جزيء البولي بروبلين ١٠٠٠٠ إلى ٢٠٠٠٠ وحدة مونوميرية. ويمكن أن تتوضع مجموعة الميتيل المرتبطة بذرة الكربون الثانية بأوضاع مختلفة (الشكل ٢). في حال توضعت هذه المجموعة في الجهة نفسها من السلسلة الرئيسة للجزيء ينتج لدينا ما يسمى Isotactic PP وفي حال تناوب توضعها على جهتي السلسلة الرئيسة ينتج لدينا ما يسمى syndiotactic PP؛ أما إذا كان التوضع عشوائياً فإننا نحصل على atactic PP [1].



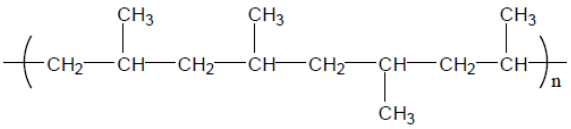
الشكل ١: مونومير البروبلين



isotactic polypropylene



syndiotactic polypropylene



atactic polypropylene

الشكل ٢: الأشكال المختلفة للبولي بروبلين

يعدّ البولي بروبلين PP واحداً من أهم البوليمرات التجارية، وهو بوليمير شبه كريستالي، ويتمتع بالعديد من المزايا مثل القوة العالية وخصائص التصنيع الجيدة وانخفاض ثمنه، بالإضافة إلى إمكانية إعادة تدويره؛ لذلك يستخدم عادة في الصناعة لإنتاج المنتجات ذات الاستخدام اليومي في حياتنا؛ مثل استخدامه في صناعة السيارات ومواد التغليف والأواني المنزلية والأنابيب والألياف.

يعدّ البولي بروبلين مادة بلاستيكية هندسية رخيصة الثمن؛ ومن مزاياه الجساءة العالية مع كثافة منخفضة، ومقاومته لدرجات الحرارة المرتفعة عند عدم تعرضه لإجهادات ميكانيكية (عملياً بالمقارنة مع البولي إيتيلين مرتفع ومنخفض الكثافة). إضافة إلى ذلك يتميز البولي بروبلين بمقاومته الجيدة للتعب وقساوته الجيدة وسهولة تصنيعه في كل من عمليتي الحقن والبثق [١].

من أهم مساوئ هذا البوليمير في حالته غير المعدلة، مقارنة مع المواد البلاستيكية الحرارية الأخرى: معامل التقلص المرتفع، ومعامل التمدد الحراري الطولي المرتفع، ومتانة الصدم المنخفضة؛ على سبيل المثال مقارنة بكل من البولي إيتلين مرتفع ومنخفض الكثافة أو البولي فينيل كلوريد [١].

في العديد من الحالات يمكن إضافة مواد مالئة أو معدلة للخصائص للمواد البوليميرية لتحسين خصائصها أو لتخفيض كلفتها. ولذلك فإن اختيار المادة المضافة من أجل تطبيق معين يتطلب الدراسة المتأنية لمتطلبات المنتج وخصائص المادة واعتبارات أخرى تجارية وبيئية. من أهم المواد المضافة للبولي بروبلين ألياف الزجاج المقوية والتالك وكربونات الكالسيوم كمادتين مالئتين تساهمان في تخفيض كلفته وتحسين بعض خصائصه بالرغم من تأثيرهم السلبي على بعض الخصائص الأخرى [١].

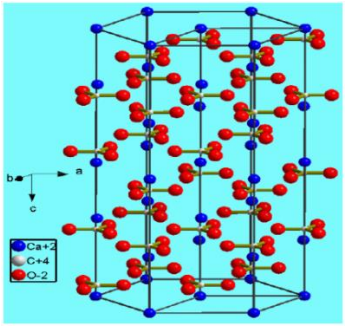
٢ – كربونات الكالسيوم

تحضر كربونات الكالسيوم (الشكل ٣) صناعياً بإشباع محلول رائق الكلس (هيدروكسيد الكالسيوم) بغاز ثنائي أكسيد الكربون بحسب المعادلة:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow \quad CaCO_3 + H_2O$$

أو تحضر من تسخين بيكربونات الكالسيوم سواء الصلبة أو السائلة بحسب المعادلة الآتية:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow \quad CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$



الشكل ٣ مركب كربونات الكالسيوم [2]

يستخدم مسحوق كربونات الكالسيوم في العديد من المنتجات البلاستيكية الناتجة من الصناعات النفطية، فإضافة كربونات الكالسيوم تحسِّن بعض الخواص الفيزيائية للمنتج البلاستيكي، فهي تجعله مقاوماً للتشوه إذ ترفع من درجة ثباته ومقاومته، وتجعله ذا مظهر خارجي جيد وكذلك الملمس. تستخدم كربونات الكالسيوم كمادة في صناعة المواد البلاستيكية حيث تساهم في تخفيض تكاليف الإنتاج. نذكر بعض المنتجات البلاستيكية التي تحتوي كربونات الكالسيوم مثل :أنابيب الصرف الصحي، الأسلاك الكهربائية، بعض أجزاء المعدات الكهربائية، بعض أجزاء السيارات، ألعاب الأطفال، أكياس القمامة البلاستيكية، أدوات المائدة، حافظات الأغذية والصحون، الكراسي، والصمغ وغيرها [٢].

الدراسات المرجعية:

درس Chafidz ورفاقه [٣] الخصائص الريولوجية والميكانيكية لمركبات البولي بروبيلين/ كربونات الكالسيوم. حيث تم تحضير مزيج من البولي بروبلين وكربونات الكالسيوم (ماستر باتش) من خلال مزج المصهور في آلة بثق ذات لولب مزدوج بنسب وزنية متعددة هي (5, 10, 15 %) وقاموا بدراسة تأثير هذه النسب في الخواص الريولوجية

وخصائص اللزوجة والخصائص الميكانيكية للمركب النانوي. توصل الباحثون من خلال دراسة انسياب المصهور إلى أن قيم اللزوجة المركبة ومعامل التخزين `G ومعامل الفقد ``G للمزيج قد ازدادت مع زيادة نسبة كربونات الكالسيوم في المزيج. بالإضافة إلى ذلك، تم تحديد طيف وقت الاسترخاء ومعامل الاسترخاء G(t) من خلال تركيب البيانات التجريبية `G و``G باستخدام طريقة عناصر ماكسويل عن طريق التحليل العددي. وأظهرت النتائج أن الوقت اللازم لاسترخاء الإجهادات في المزيج كان أطول منه في البوليمير. كما أظهرت نتائج اختبار الشد تحسناً في كل من معامل يونغ والمتانة (خاصة عند النسب ١٠% و ١٥%) ، بينما أظهرت مقاومة الشد انخفاضاً طفيفاً. من ناحية أخرى فإن دمج $CaCO_3$ في PP قد عزز خصائص الانحناء والصدم Izod للمزيج.

قام Essabir ورفاقه [٤] بمقارنة بين تأثير كل من كربونات الكالسيوم البيولوجية وكربونات الكالسيوم الفلزية في خصائص مركبات البولي بروبلين، حيث قاموا بداية بدراسة خصائص جزيئات كربونات الكالسيوم البيولوجية (SS) الحرارية والبنيوية والمورفولوجية ثم استخدموها كمادة بيولوجية مالئة مع البولي بروبلين. وللمقارنة قاموا بتحضير عينات تحت الشروط نفسها باستخدام كربونات كالسيوم كمادة مالئة فلزية $CaCO_3$. حضرت العينات (CaCo3/PP, SS/PP) عن طريق البثق بنسب إضافة وزنية مختلفة (5, 10, 15, 20, 25, 30 %). أظهرت النتائج أن إضافة SS تحسن بشكل كبير الخصائص الحرارية والميكانيكية للمركب فقد ارتفع الثبات الحراري ومعامل الشد مقارنة مع البولي بروبلين النقي. ويقول هؤلاء الباحثون أنه يمكن لجزيئات SS أن تكون بديلاً جيداً عن $CaCO_3$ التجاري لأنها تقدم بديلاً بيئياً وأن جزيئات SS تبدو مادة مالئة بيولوجية يمكن استخدامها للحصول على منتجات صديقة للبيئة خاصة في صناعة البلاستيك.

قام Xiong ورفاقه [٥] بدراسة تحليلية للسلوك الميكانيكي لمركبات البولي بروبلين / كربونات الكالسيوم تحت شد أحادي المحور وانحناء ثلاثي النقاط فحصلوا على علاقتين لكل من متوسط الإجهاد الحقيقي ومتوسط الضغط الحقيقي في منطقة العنق، وناقشوا تطبيق الحلول التحليلية في مجال الاختبار بأكمله وتحسين هذه الحلول من خلال النتائج التجريبية لكل من الشد أحادي المحور والانحناء ثلاثي النقاط. ووجد الباحثون أن الحلول التحليلية لمنحني الاختبار تتوافق مع نتائج التجارب ومن خلال ذلك تمكنوا من التنبؤ بقيم معاملات وقوة الشد لمركبات البولي بروبلين / كربونات الكالسيوم وفقاً للنموذج المقترح من قبلهم.

Lu و Dou [٦] قاما بدراسة البنية الميكروية وخواص المركب بولي بروبلين / كربونات الكالسيوم وآلية زيادة المتانة في هذا المركب حيث درسا سلوكيات التبلور والانصهار والخصائص الميكانيكية والحرارية والخصائص التصنيعية لهذا المركب، حيث استخدما كربونات كالسيوم ذات متانة عالية CTM واختبرا توزع جسيمات كربونات الكالسيوم في المركب بوساطة قياسات الكثافة ومن خلال صور المسح المجهري الإلكتروني. توصل الباحثان إلى أن التبلور وقوة الشد للمركب تكون أخفض منهما للبولي بروبلين النقي في حين يزداد معامل الانحناء مما يعني تحسناً في الصلابة كما أن تشوه القص يتحسن بإضافة CTM. كما وجدا أن سيولة المصهور تزداد بوجود CTM.

درس Chafidz ورفاقه [٧] تأثير نسبة الإضافة من كربونات الكالسيوم النانوية إلى البولي البروبلين في الخصائص الريولوجية لمصهور المركب بولي بروبلين / كربونات الكالسيوم النانوية. حيث تم تصنيع مركب من البولي بروبلين مع إضافة حبيبات كربونات كالسيوم نانوية بطريقة صهر حبيبات البولي بروبلين وكربونات كالسيوم ماسترباتش نانوية. ودُرِس تأثير نسبة الإضافة في الخصائص الريولوجية للمصهور حيث استخدمت ثلاث نسب وزنية للمادة المضافة وهي (5, 10, 15 wt%) وقورنت مع عينة من البولي بروبلين النقي. تمّ تحليل مورفولوجيا المركب باستخدام

المجهر الإلكتروني الماسح لدراسة حالة التشتت والتوزع لحبيبات كربونات الكالسيوم النانوية ضمن البولي بروبلين، في حين تمت دراسة السلوك الريولوجي للمصهور باستخدام ريوميتر تذبذبي. أظهرت صور المسح المجهري الإلكتروني أن حبيبات كربونات الكالسيوم النانوية تتشتت وتتوزع ضمن البولي بروبلين بشكل جيد. بالإضافة إلى ذلك أظهرت نتائج التحليل الريولوجي أن اللزوجة المركبة لجميع العينات كانت أعلى منها للبولي بروبلين النقي وتزداد بزيادة نسبة كربونات الكالسيوم المضافة.

Zaman و Beg [٨] درسا الخصائص الميكانيكية والحرارية والريولوجية لمركب البولي بروبلين/كربونات الكالسيوم المعدل باستخدام حمض ميتيل الأكريليك. في هذه الدراسة تم تحضير عينات من مركب البولي بروبلين PP / حبيبات كربونات الكالسيوم النانوية nCC المعدلة باستخدام حمض ميتيل الأكريليك MA مع وبدون ثنائي كوميل البيروكسيد DCP وذلك باستخدام باثق ثنائي اللولب ودراسة تأثير كل من nCC و MA في الخصائص الميكانيكية والحرارية والريولوجية للمركب PP/nCC. توصل الباحثان من خلال الاختبارات الميكانيكية إلى أن nCC يمكن أن تقوي البولي بروبلين وتزيد من متانته، بالإضافة إلى أنه بمساعدة MA تتحسن الخصائص الميكانيكية أكثر. وتشير نتائج المسح الحراري التفاضلي في هذه الدراسة إلى أن إضافة nCC ترفع درجة حرارة التبلور Tc للبولي بروبلين كنتيجة لتأثير تشكل نوى تبلور غير متجانسة لـ nCC في البولي بروبلين ويمكن أن تنتج الطور β للبولي بروبلين. إضافة إلى ذلك فإن بإمكان MA أن تزيد كل من Tc أكثر ومن كثافة الطور β للبولي بروبلين. وأشارت نتائج تحليل الخصائص الريولوجية إلى أن اللزوجة تزداد بزيادة كمية المادة المضافة وخصوصاً عند معدلات قص منخفضة حيث تحسن إضافة MA من تشتت nCC مما ينتج عنه زيادة في اللزوجة الظاهرية للبولي بروبلين.

درس Roch ورفاقه [٩] تأثير شروط التصنيع في خصائص الصدم لمركب البولي بروبلين/كربونات الكالسيوم النانوية خلال عملية البثق. استُخدمت في هذا العمل منهجية استجابة السطوح من أجل تقييم تأثير كل من سرعة دوران لولب البثق وتصميم اللولب ومحتوى المركب من كربونات الكالسيوم في خصائص المركب. أدت زيادة سرعة دوران اللولب إلى انخفاض في مقاومة الصدمات، في حين أن زيادة نسبة المادة المضافة عززت زيادة في هذه الخاصية. إلا أن زيادة محتوى الجسيمات النانوية أدى إلى الحصول على خصائص شد ضعيفة، لذلك يجب تحديد محتوى المركب من المادة المضافة من أجل تحسين خصائص الصدم دون فقد كبير للقوة الميكانيكية للمركب.

قام Wang ورفاقه [١٠] بدراسة السلوك الريولوجي لمادة البولي بروبيلين المملوءة بكربونات الكالسيوم في عملية البثق الديناميكي. جرى في هذا العمل تصميم جهاز قياس ريولوجي جديد أدخل اهتزاز جيبي إضافي بالتوازي مع اتجاه البثق لمصهور البوليمر. تم اختبار ريولوجيا مصهور مادة البولي بروبيلين المضاف إليها جزيئات CaCO3 غير مطلية بنسبتين وزنيتين هما ٣ و ٢٠٪ في أثناء بثق المصهور من خلال مجرى شعري، وتم إعداد نموذج رياضي لمصهور البوليمر تحت تأثير الاهتزاز. تمت دراسة آثار متغيرات الاهتزاز على السلوك الريولوجي فوجدوا أنه انخفضت اللزوجة الظاهرية للمركب انخفاضاً ملحوظاً مع زيادة تردد الاهتزاز والسعة وعندما تكون نسبة الإضافة من $CaCO_3$ منخفضة، ستكون استجابة اللزوجة الظاهرية أكثر وضوحًا مع زيادة متغيرات الاهتزاز.

قام Payandehpeyman ورفاقه [١١] بدراسة تجريبية وتحليلية لآثار المواد المالئة غير العضوية على القساوة الميكروية لمركبات البولي بروبيلين النانوية. في هذه الدراسة تم تحضير مركبات بولي بروبيلين / صلصال نانوي (PP / NC) ومركبات نانوية مركبة من مادة البولي بروبيلين / كربونات كالسيوم نانوية (PP / CC) بنسب مئوية مختلفة من الإضافة باستخدام جهاز بثق ثنائي اللولب. تمت دراسة آثار محتوى الجسيمات النانوية على المركب

باستخدام قياس القساوة تحت الأحمال المطبقة في حدود ١٠ – ١٠٠ غرام. لوحظ أن القساوة الميكروية تزداد مع زيادة النسبة الوزنية للمادة المالئة النانوية. تم تقييم نتائج هذه الدراسة بطرق تحليلية اقترحها Marsh و Tabor لهذا الغرض. وتم الحصول على الخواص الميكانيكية للمركبات النانوية PP بواسطة اختبارات الشد والضغط أحادية المحور وأدرجت النتائج في معادلة Marsh و Tabor [١٢]. وفقا للطرق التحليلية، كانت النتائج التي تم الحصول عليها من اختبار الضغط أكثر دقة من تلك التي تم الحصول عليها من اختبار الشد. بالإضافة إلى ذلك، تم الحصول على تباين في نسبة H/Y (H هي القساوة الميكروية و Y هو إجهاد الخضوع) مقابل محتوى المادة المالئة تحت أحمال مطبقة مختلفة. وأخيراً ، تم تعديل نموذج Marsh في هذا العمل. يثبت النموذج المعدل أكثر دقة في التنبؤ بالقساوة الميكروية وفي النسبة H / Y عند أحمال مختلفة، ويربط النموذج الجديد المقترح بين إجهاد الخضوع ومعامل المرونة وبين الحمل المطبق لتحديد القساوة الميكروية.

درس Mittal ورفاقه [١٣] الخصائص المورفولوجية والميكانيكية والريولوجية لمركبات بولي بروبلين محشوة بمواد مضافة غير عضوية. حيث استخدموا حشوات فلزية مثل التالك (سيليكات المغنيزيوم المهدرجة) ومسحوق أحجار الميكا بسبب ميلها لتعديل خصائص المواد البلاستيكية الحرارية. تم تحضير عينات بولي بروبلين / تالك (PTC) وعينات بولي بروبلين / ميكا (PMC) وعينات هجينة من البولي بروبلين/تالك–ميكا (PHC). أشارت النتائج إلى أن حجم جزيئات المادة المضافة ونوعها ونسبتها في المركب تؤثر بشكل كبير في الخصائص الميكانيكية والريولوجية للمركب، حيث تنخفض اللزوجة بزيادة معدل القص، وعند درجة حرارة 40°C يزداد معامل التخزين بمقدار 120% في PMC في حين تتناقص الاستطالة في جميع المركبات بزيادة نسبة المادة المضافة. ويزداد معامل الشد بنسبة ١٠٣% في PTC وبنسبة ٩٣% في PHC و٨١% في PMC وذلك عند نسبة إضافة ٢٠% للمادة المالئة. كذلك يزداد معامل الانحناء بنسبة ٦٢% في PTC و٨٠% في PHC و٦٢% في PMC عند نفس نسبة الإضافة ٢٠% للمادة المالئة.

Bhagat و Kumar [١٤] أجريا تحليلاً للخصائص الفيزيائية والميكانيكية لمركب البولي بروبلين / كربونات الكالسيوم، حيث قاما بإضافة كربونات الكالسيوم بنسب مختلفة إلى البولي بروبلين وحضرا المركب بتقنية الحقن لتحديد درجة سيولة مصهور البوليمير ونسبة الإضافة في الخصائص الميكانيكية. توصل الباحثان إلى أن المركب الذي يمتلك مصهوره درجة السيولة الأعلى يتمتع بأعلى خصائص على الشد، حيث تزداد خصائص الشد بزيادة نسبة كربونات الكالسيوم في المركب. وعلى العكس من ذلك تنخفض خصائص الصدم بزيادة نسبة كربونات الكالسيوم.

Adeosun ورفاقه [١٥] درسوا الخصائص الفيزيائية والميكانيكية لمركب البولي بروبلين / كربونات الكالسيوم، المحضر بطريقة الصهر والمزج بنسبة إضافة من كربونات الكالسيوم من ٠% وحتى ٤٠%، فتوصلوا إلى أن معامل المتانة يزداد بمقدار ٥٨% عند نسبة إضافة ٢٠% من كربونات الكالسيوم وترتفع قيمته بمقدار ٨٤% إذا بلغت نسبة الإضافة ٢٥%، في حين تنخفض مقاومة الصدم بمقدار ٨% عند نسبة إضافة ٢٠% وبمقدار ١٢% عند نسبة إضافة ٢٥%. تختلف أيضاً كثافة المركب عن كثافة البوليمير النقي بحيث تصبح أعلى بمقدار ١٨% عند نسبة إضافة ٢٥% وتزداد امتصاصية المركب للماء بمقدار ٤٠٠% عند نسبة مزج ١٠%.

قام Zhou ورفيقيه [١٦] بتحضير مركب البولي بروبلين / كربونات الكالسيوم بنسب مزج مختلفة ودرسوا تأثير نسبة كربونات الكالسيوم في الخصائص الميكانيكية للمركب، حيث استخدموا باثق ثنائي اللولب وآلة حقن لتحضير المركب. أظهرت نتائج دراسة الخصائص الميكانيكية تحسناً في متانة الصدم تحت شروط معينة عند إضافة كربونات

الكالسيوم إلى البولي بروبلين، ولكن خصائص الشد (مقاومة الشد، الاستطالة ومقاومة الخضوع) تناقصت. عند نسبة ١٠% كربونات كالسيوم ظهرت خصائص ضغط أفضل. وكلما ازدادت نسبة كربونات الكالسيوم في المزيج، كانت الخصائص الميكانيكية أسوأ.

Fuad ورفاقه [١٧] قاموا بمقارنة الخصائص الميكانيكية وخصائص التبلور للبولي بروبلين PP مع نظيرتها للمركبات النانوية المترسبة من نانو كربونات الكالسيوم (NPCC) المحضرة عن طريق خلط المصهور في خلاط في المرة الأولى وعن طريق البثق بباثق ثنائي اللولب. وتمت دراسة تأثير أنهيدريد المالئيك (PP–g–MAH) كموافق أيضاً باستخدام الخلاط. توصل الباحثون إلى أن متانة الصدم عند نسبة ٥% كانت أفضل للمركب النانوي المنتج باستخدام الخلاط، وعند نسبة أكثر من ١٠% كانت تقنية البثق أكثر فعالية من أجل تشتيت أفضل للمادة النانوية مما نتج عنه خصائص صدم أفضل للمركب. توافقت نتائج اختبار الصدم مع الملاحظات التي تمت مشاهدتها من دراسة مورفولوجيا المسح الضوئي المجهري (SEM). وكما كان متوقعاً فإن معامل الانحناء للمركب النانوي ازداد مع زيادة تركيز المادة النانوية بغض النظر عن تقنية تحضير المركب. ومن أجل نفس نسبة المادة المضافة لم يلاحظ الباحثون فروقاً في قيم معاملات المرونة في طريقتي تحضير المركب. قوة الشد للمركبات المحضرة بالخلط كانت أقل منها للمركبات النانوية المبثوقة. ساهمت إضافة PP–g–MAH بتحسين متانة الصدم وقوة الشد ومعامل المرونة للمركبات النانوية المخلوطة. يمكن أن تُعزى التحسينات إلى تحسين التصاق السطوح البينية بين الجزيئات النانوية وجزيئات البولي بروبلين كما يتضح من الصور المجهرية SEM التي أظهرت تشتتاً أفضل لـ NPCC في حالة وجود PP–g–MAH. على الرغم من أن جزيئات NPCC لها تأثير ضعيف على تشكل نوى التبلور في PP ، إلا أن إضافة PP–g–MAH في المركبات النانوية المخلوطة تسببت في زيادة واضحة في درجة التبلور للبولي بروبلين.

درس Eirasa و Pessanb [١٨] الخصائص الميكانيكية لمزيج بولي بروبلين / كربونات كالسيوم نانوي بهدف دراسة تأثير وجود جزيئات كربونات الكالسيوم في كل من خصائص الشد والصدم، حيث اشتملت الدراسة على تحضير أربعة مركبات باستخدام باثق ثنائي اللولب وبلغت فيها النسبة الوزنية لكربونات الكالسيوم ٣%، ٥%، ٧% و ١٠% . بعد ذلك تم اختبار هذه المركبات لتظهر النتائج أن معامل المرونة للبوليمير يزداد وكذلك يزداد إجهاد الخضوع بشكل بسيط نتيجة لإضافة كربونات الكالسيوم، إضافة إلى نقصان في درجة حرارة التحول الزجاجي وزيادة في مقاومة الصدم. ويتوصل الباحثون إلى أن خصائص الشد للمركب تعتمد على مساحة التلامس السطحي للجزيئات النانوية وكذلك على توزعها ضمن المركب.

نشر Chafidz عام ٢٠١٨ دراسة مرجعية عن تحسين الخصائص الحرارية والميكانيكية للبولي بروبلين باستخدام كربونات كالسيوم نانوية محضرة بطريقة ماسترباتش [١٩] مبيناً فيها أهمية المركبات النانوية البوليميرية كمواد واعدة جديدة من المواد المركبة والتي تعطي الفرصة لتطوير مواد مركبة تمتلك علاقات مختلفة ما بين الخصائص والبنية مقارنة بالمركبات التقليدية ذات الأبعاد الميكروية والماكروية.

أهمية البحث وأهدافه:

يلجأ العديد من مصنعي المنتجات البلاستيكية إلى إضافة كربونات الكالسيوم إلى البولي بروبلين بهدف تخفيض كلفة الإنتاج ويهتم العديد من الباحثين في مختلف دول العالم بدراسة خصائص المركب $PP/CaCO_3$ بهدف التوصل إلى نسبة مزج مقبولة تحقق توفيراً في الكلفة مع المحافظة على خصائص مقبولة للمنتج، ولكن على ما يبدو فإن مصدر كربونات الكالسيوم وطريقة تحضير المركب عوامل تؤثر في خصائص هذا المركب. ونظراً لوجود العديد من

مصانع المنتجات البلاستيكية في الجمهورية العربية السورية التي تنتج منتجات من البولي بروبلين مع إضافة كربونات الكالسيوم فقد وجدنا أنه من الضروري إجراء هذه الدراسة باستخدام هذه المواد التي حصلنا عليها من أحد معامل البلاستيك بهدف الإسهام في تطوير الصناعة الوطنية. تمت هذه الدراسة في مخابر كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية في جامعة البعث في العام ٢٠١٧ والعام ٢٠١٨. حيث يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير نسبة كربونات الكالسيوم المضافة إلى البولي بروبلين في كل من خاصية السيولة كإحدى الخصائص التصنيعية الهامة وفي الخصائص الميكانيكية لهذا المركب.

طريقة البحث والمواد المستخدمة:

١-المواد المستخدمة:

١-١ البولي بروبلين:

تم في هذه الدراسة استخدام HomoPolymer PolyPropylene المعروف بالعلامة التجارية k 1102 من إنتاج شركة Luban Orpic في سلطنة عمان، وهي المادة المستخدمة لتصنيع العديد من المنتجات في معمل المتين للصناعات البلاستيكية في المدينة الصناعية في حسياء.

يوضح الجدول 1 خصائص هذا المنتج كما وردت من الشركة المصنعة في البيانات الخاصة به.

الجدول 1: مواصفات البولي بروبلين المستخدم

Property	Units	Test method	Value
Melt flow rate (230°C/2.16 kg)	g /10 min	ISO 1133	3.4
Density	g /cm³	ISO 1183	0.91
Tensile modulus (1 mm/min)	MPa	ISO 527-2	1500
Tensile stress at yield (50 mm/min)	MPa	ISO 527-2	34
Tensile strain at yield (50 mm/min)	%	ISO 527-2	9
Tensile strain at break (50 mm/min)	%	ISO 527-2	> 50
Charpy unnotched impact strength (+23°C)	kJ/m²	ISO 179/1eU	190
Charpy notched impact strength (+23°C)	kJ/m²	ISO 179/1eA	4
Heat Deflection Temperature (0.45 MPa)	C°	ISO 75-2	85

2-1 كربونات الكالسيوم

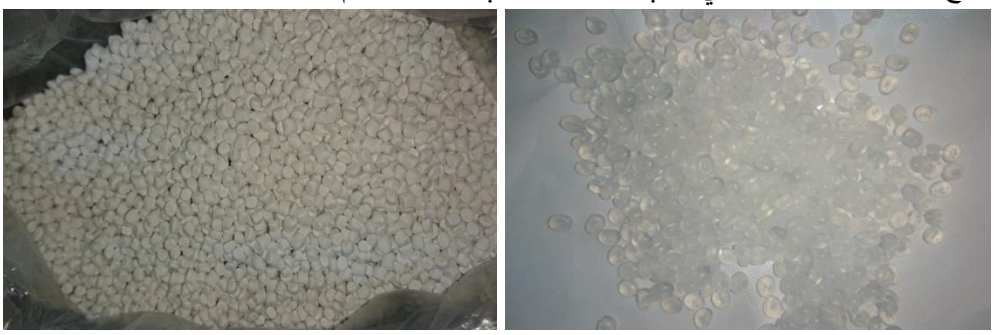
تم استخدام كربونات الكالسيوم من النوع: VICAL PP-FILLER MASTERBATCH PP من إنتاج شركة VICO PLASTIC في فيتنام، وهي المادة المستخدمة كمادة مضافة إلى البولي بروبلين في معمل المتين.

يوضح الجدول 2 خصائص هذا المنتج كما وردت من الشركة المصنعة في البيانات الخاصة به.

الجدول 2 مواصفات كربونات الكالسيوم $CaCo_3$ المستخدمة

Items	Method	Value
Calcium Carbonate (CaCO3) content	ASTM D 5630	78% – 88% ± 0.5
Particle size of CaCO3 Powder	Malvern	2 – 3.5 µm
Melt Mass-Flow Rate (230°C/2.16kgs)	ASTM D 1238	13 g/10 min ± 2
Melt Temperature	DSC	150°C
Bulk density	ASTM D 1895	1.2 g/cm3
Moisture	ASTM D 644	< 0.15%

يوضح الشكل ٣ حبيبات البولي بروبلين وحبيبات كربونات الكالسيوم المستخدمة.



الشكل ٣ حبيبات PP (يمين) وحبيبات CaCO3 (يسار) المستخدمة

٢- الأجهزة المستخدمة:

في هذا البحث استخدمنا جهاز قياس السيولة أو معدل جريان المصهور(Melt Flow Rate MFR) ويفيد هذا الاختبار بمعرفة مدى قدرة المادة على الجريان والانسياب بحالتها المصهورة وهو مفيد جداً في دراسة قابلية المادة البلاستيكية للتصنيع بعمليات الحقن والبثق، حيث تؤثر هذه الخاصة في جودة المنتج بالدرجة الأولى من ناحية القدرة على الحصول على التصميم المطلوب بالخصائص المطلوبة. كما تؤثر السيولة في بارامترات العملية التصنيعية أيضاً كدرجات حرارة التسخين وضغط الحقن مثلاً وهذا ما ينعكس على الناحية الاقتصادية لعملية التصنيع. تم إجراء هذا الاختبار باستخدام جهاز السيولة الموجود في مخبر تكنولوجيا اللدائن ومشتقاتها في كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية بجامعة البعث وهو من النوع TWEL Vindex. من حيث المبدأ تعتمد نتيجة اختبار السيولة على وزن المادة المنسابة خلال زمن معين تحت تأثير الحمل أي أن قيمة السيولة للمادة البلاستيكية تعرف بالواحدة gr/10min.

كما تم استخدام جهاز لبثق المواد البلاستيكية محلي الصنع موجود في معمل المتين لصناعة المواد البلاستيكية في المدينة الصناعية في حسياء لإنتاج قضبان بلاستيكية تم تشغيلها بالخراطة لاحقاً لإنتاج عينات الشد من مركبات

بولي بروبلين/كربونات كالسيوم بنسب مزج مختلفة، حيث استخدمت مخرطة عمومية تقليدية من النوع C06230AX914–CHINA موجودة في مخبر تشغيل المعادن في كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية في جامعة البعث.

لدراسة خصائص الشد استخدم الجهاز TINIUS OLSEN–H150KU Tensile Test Machine الموجود في مخبر علم المواد واختباراتها الموجود في كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية في جامعة البعث وهو جهاز اختبار شد ستاتيكي.

٣- خطة العمل:

من أجل دراسة تأثير إضافة كربونات الكالسيوم إلى البولي بروبلين قمنا بالعمل وفق خطة العمل الآتية:

1- مزج البولي بروبلين مع نسب مختلفة من كربونات الكالسيوم.

2- مجانسة المزيج قبل اختبار السيولة.

3- إجراء اختبار السيولة.

4- تحضير عينات لاختبار الشد.

5- إجراء اختبار الشد.

من أجل اختبار السيولة تم مزج البولي بروبلين مع كربونات الكالسيوم بخمس نسب وزنية مختلفة لكربونات الكالسيوم من الوزن الكلي للمزيج وهي: ٥%، ١٠%، ١٥%، ٢٠%، ٢٥%. واستخدمت نسب المزج نفسها في عينات اختبار الشد لمقارنتها مع عينة البولي بروبلين النقي.

لمجانسة المزيج قمنا بعملية مزج يدوية باستخدام جهاز السيولة عن طريق تحريك الحبيبات مع بعضها البعض ليتم حدوث تجانس مبدئي بينها. وبعد ذلك قمنا بوضع العينات ضمن اسطوانة الجهاز وضبط الجهاز على درجة حرارة 190°C وتركناها لفترة زمنية حتى تتجانس معاً ثم تم دفع المصهور إلى الخارج باستخدام الأوزان المرفقة. عند خروج المصهور من الجهاز يتصلب بالتبريد بملامسته للهواء، بعد خروج كامل العينة من الجهاز قمنا بتقطيعها باستخدام مقص يدوي تقليدي إلى قطع صغيرة جداً بحجم قريب من حجم الحبيبات الأصلية ثم أعدناها للجهاز ليتم صهرها ومجانستها من جديد. أعيدت هذه العملية عدة مرات للتأكد من مجانسة المزيج بشكل كامل. الشكل ٤ يظهر العينات بعد خروجها من الجهاز وتقطيعها يدوياً.

الشكل ٤: العينات بعد خروجها من الجهاز وتقطيعها يدوياً

بعدها قمنا بإدخال البارامترات الآتية للجهاز من أجل اختبار العينات وذلك حسب المعيار ASTM D 1238 [٢٠] وهي:

- درجة الحرارة $230\ C^0$
- الكثافة $0.91\ g/cm^3$
- الحمولة $2.16\ kgf$
- زمن القطع $10\ min$

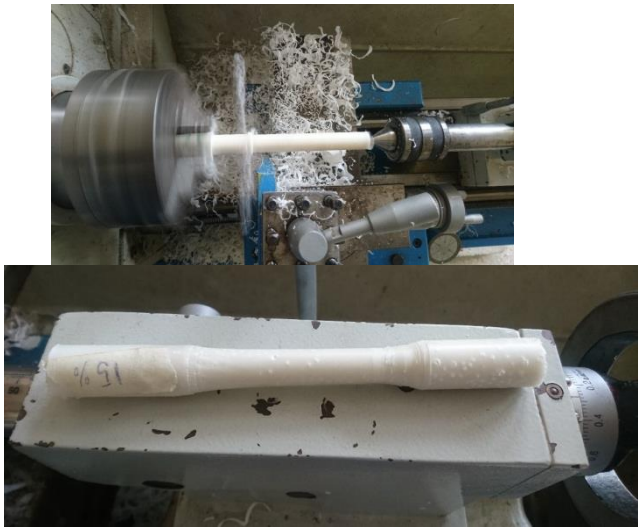
وقمنا بإجراء اختبار السيولة أولاً للبولي بروبلين بدون أية إضافة وبعدها أجرينا الاختبار للمزيج $PP/CaCO_3$ بالنسب 25%–20%–15%–10%–5% على التوالي. بعد انتهاء الاختبار تم وزن العينات الناتجة على الميزان الرقمي للحصول على النتائج.

لتحضير عينات الشد تم استخدام باثق أحادي اللولب في معمل المتين للصناعات البلاستيكية في المدينة الصناعية في حسياء (درجات حرارة التسخين في الباثق هي: المسخن الأول 200 C°، المسخن الثاني والثالث 270 C°).

وبسبب عدم توافر أجهزة معايرة وسحب وتبريد ملحقة بالجهاز واجهنا بعض المشاكل بالمحافظة على المقطع الدائري للقضيب المنبثق من الجهاز. ويظهر الشكل ٥ العينات الناتجة.

الشكل ٥: العينات المبثوقة

وبعد الحصول على هذه العينات قمنا بإجراء عملية خراطة للعينات من أجل الحصول على عينات لاختبار الشد بأبعاد حسب المعيار ASTM–D638 (الشكل ٦).

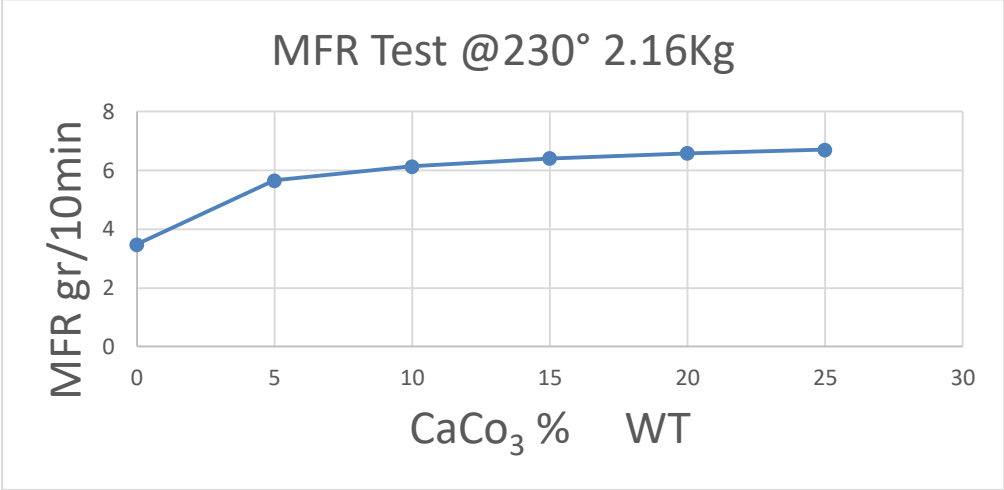


الشكل ٦: إجراء عملية الخراطة للحصول على عينات الشد(يمين) وعينة الشد (يسار).

النتائج والمناقشة:

١ –نتائج اختبار السيولة

تم أخذ المتوسط الحسابي لستة قياسات من كل عينة. يظهر الشكل ٧ تغير قيمة السيولة بتغير نسبة كربونات الكالسيوم في المزيج.



الشكل٧: ارتفاع قيمة السيولة مع زيادة نسبة كربونات الكالسيوم.

نلاحظ من الشكل ارتفاع قيمة السيولة مع زيادة نسبة كربونات الكالسيوم. ويعود السبب في ذلك إلى سيولة كربونات الكالسيوم الكبيرة 13 g/10 min وهذا يعني أنه بزيادة درجة الحرارة فإن سيولة كربونات الكالسيوم الكبيرة سوف تعمل على تحسين سيولة المزيج وهذا ما أظهرته النتائج. يعزى أيضاً ارتفاع السيولة (انخفاض اللزوجة) بإضافة كربونات الكالسيوم إلى أن حبيبات كربونات الكالسيوم الكروية تتصرف كمحامل كروية (ball bearings) مخفضة الارتباط بين طبقات مصهور البوليمير، ويزداد تأثير هذه المحامل بزيادة نسبة كربونات الكالسيوم في المزيج وهذا ما ذهب إليه كل من Xie ورفاقه [٢١] عند دراسة الخصائص الريولوجية لمركب البولي فينيل كلوريد مع كربونات الكالسيوم وكذلك Mai ورفيقه [22] و Lu [٦] و Bhagat ورفيقه [١٤] و Wang [١٠] و Mittal [١٣] عند دراستهم لمزيج البولي بروبلين مع كربونات الكالسيوم، ولكن Chafidz [٣] و Beg [٨] توصلا إلى زيادة في اللزوجة عند

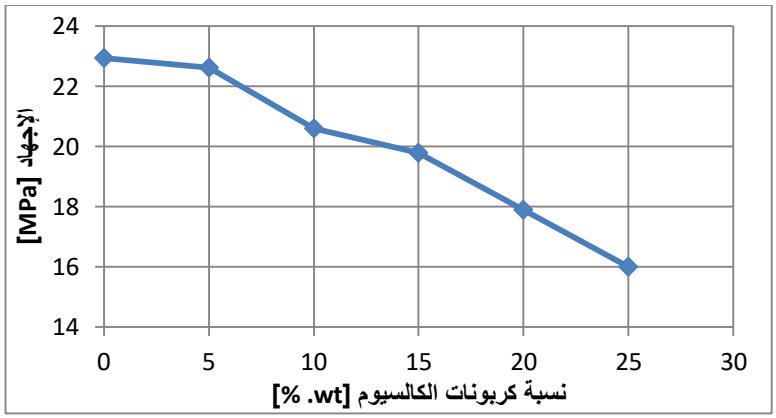
إضافة كربونات الكالسيوم على عكس ما توصلنا إليه في هذا العمل ويفسر Chafidz نتيجته بأن حبيبات كربونات الكالسيوم تزيد الفعل الاحتكاكي بين المادة المضافة والبولي بروبلين مما يعيق حركة جزيئات البوليمير. وربما يكون هذا الاختلاف بين هذه الأعمال ناتجاً عن اختلاف طريقة تحضير المزيج، الأمر الذي سيسبب اختلافاً في توزع كربونات الكالسيوم ضمن المزيج وهذا ما يتطلب إجراء دراسات إضافية في هذا المجال.

٢- نتائج اختبار الشد

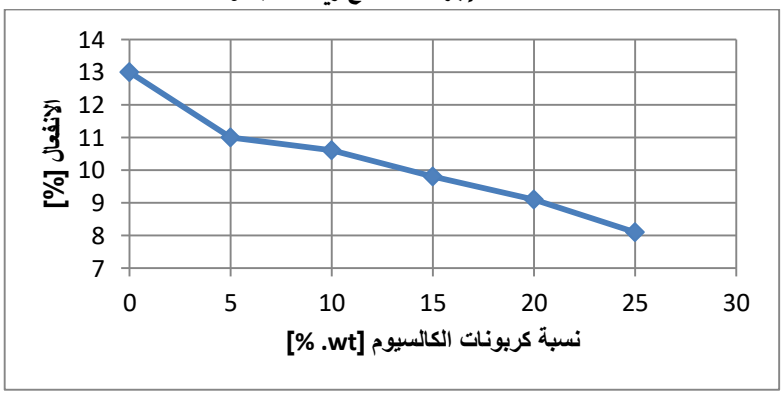
تظهر الأشكال ٨ و ٩ و ١٠ العلاقة بين نسبة كربونات الكالسيوم في المركب وبين إجهاد الشد، والاستطالة ومعامل يونغ للمركب بولي بروبلين / كربونات الكالسيوم.

تعطي قيمة معامل يونغ معلومات عن جساءة المركب في حين تعطي قيمة الإجهاد معلومات عن الحمل الأعظمي الذي تتحمله المادة. بزيادة نسبة كربونات الكالسيوم في المركب $PP/CaCO_3$ تزداد قيمة معامل يونغ، في حين تنخفض قيمة الإجهاد وتنخفض الاستطالة.

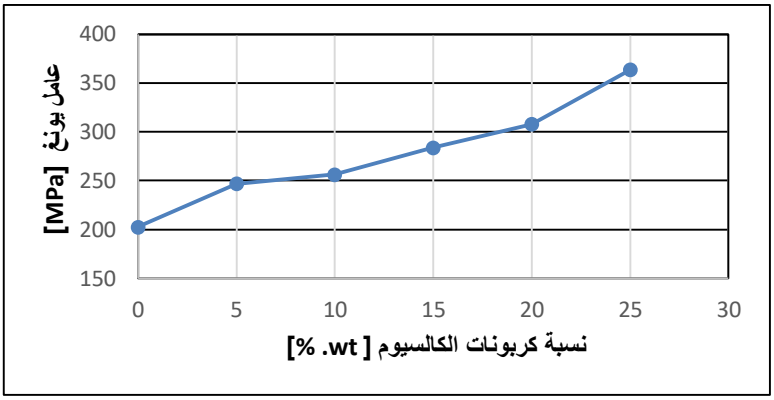
إذاً بزيادة نسبة كربونات الكالسيوم تتحسن جساءة المركب وهي خاصية مهمة للمركبات البوليميرية وهذا من الأسباب التي تدعو إلى إضافة المالئات غير العضوية إلى المواد البوليميرية. تعزى الزيادة في قيمة E إلى سببين: الأول هو الجساءة المرتفعة لكربونات الكالسيوم مقارنة بجساءة البولي بروبلين والثاني هو تقييد كل من الحركة الجزيئية وقابلية التشوه لبنية البوليمير الناجم عن التوزع الجيد لحبيبات كربونات الكالسيوم ضمن بنية البوليمير [٣]. بالطبع يقاس معامل يونغ في منطقة الإجهاد المنخفض (منطقة المرونة) وفي هذه المنطقة يبقى التلاصق بين جزيئات البوليمير وجزيئات كربونات الكالسيوم موجوداً. توصلت دراسات أخرى إلى هذه النتيجة نفسها؛ مثل [٤]، [١٣]، [١٨].



الشكل 8: علاقة إجهاد الشد مع زيادة نسبة $CaCo_3$



الشكل 9: علاقة الإنفعال مع زيادة نسبة $CaCo_3$



الشكل ١٠: علاقة معامل يونغ مع زيادة نسبة $CaCo_3$

يعدّ الإجهاد الأعظمي من خصائص الشد الأخرى المهمة. على عكس علاقة معامل يونغ بنسبة كربونات الكالسيوم في المزيج فإننا نجد أن قيمة إجهاد الشد الأعظمي تتناقص بزيادة نسبة كربونات الكالسيوم. تقاس قيمة الإجهاد الأعظمي في منطقة إجهاد واضحة (منطقة التشوه اللدن) مما يعطي ارتباطاً مختلفاً بين نسبة كربونات الكالسيوم وبين قيمة هذا الإجهاد عنه في حالة معامل يونغ. وبالتالي يعزى التناقص في قيمة الإجهاد الأعظمي إلى إضعاف الارتباط بين جزيئات كربونات الكالسيوم وجزيئات البولي بروبلين في هذا المجال. تتصرف جزيئات كربونات الكالسيوم القاسية في هذا المجال كمركزات إجهاد بسبب خصائص مرونتها المختلفة عن الخصائص المرنة للبولي بروبلين وسوف يؤدي تركز الإجهادات هذا إلى زيادة في الإجهاد ثلاثي المحاور حول جزيئات كربونات الكالسيوم، مما يؤدي إلى إضعاف الارتباط السطحي بين جزيئات البوليمير وبين جزيئات كربونات الكالسيوم. وضعف هذا الارتباط سيقود إلى تجمع جزيئات كربونات الكالسيوم مع بعضها البعض وخصوصاً كلما ازدادت نسبتها ضمن المركب، الأمر الذي سيؤدي إلى إضعاف مقاومة المادة للإجهاد وبالتالي انخفاض قيمة الإجهاد الأعظمي. توصلت العديد من الدراسات لنتائج مماثلة فيما يخص تأثير نسبة كربونات الكالسيوم على إجهاد الشد الأعظمي للمركب PP/CaCO3 ومنها [٣]، [٦]، [٩]، [١٣]، [١٦]، [١٧]. يترافق انخفاض قيمة الإجهاد الأعظمي بانخفاض الاستطالة مع زيادة نسبة كربونات الكالسيوم كما يظهر في الشكل ٩، حيث إن تركز الإجهادات سيؤدي إلى انهيار مبكر لعينة الشد كلما ازدادت نسبة كربونات الكالسيوم في المركب. تتوافق هذه النتيجة مع [٩]، [١٣]، [١٦].

الاستنتاجات والتوصيات:

تعدّ السيولة من الخصائص التصنيعية بالغة الأهمية، حيث يتوقف اختيار درجات حرارة التسخين في أثناء عملية التصنيع على هذه القيمة، فمثلاً في عمليات الحقن تكون السيولة المرتفعة خاصية مرغوباً بها لكي يتمكن المصهور البلاستيكي من الوصول إلى فراغات القالب بشكل سهل، أما في عمليات البثق فإن السيولة المرتفعة غير مرغوب بها، حيث إنه من الأفضل أن تخرج المادة البلاستيكية من فتحة قالب البثق متماسكة نوعاً ما لكي تحافظ على شكلها الذي خرجت عليه من فتحة قالب البثق ريثما يتم تبريدها.

وبالتالي يمكن الاستنتاج تبعاً لنتائج اختبار السيولة التي حصلنا عليها أنه من المفضل زيادة نسبة كربونات الكالسيوم في المزيج عند إنتاج المنتجات بالحقن وتخفيض هذه النسبة عند الإنتاج بالبثق (عند درجة حرارة تصنيع ثابتة) أو يمكن القول أنه عند إنتاج المنتجات البلاستيكية يمكن من خلال زيادة نسبة كربونات الكالسيوم الوصول إلى سيولة معينة مطلوبة عند درجات حرارة أخفض منها في حالة البوليمير النقي، الأمر الذي يعدّ اقتصادياً حيث يمكن توفير جزء من الطاقة اللازمة لعملية التسخين (هذا طبعاً مع عدم الإضرار بالخصائص الميكانيكية المطلوبة).

من نتائج اختبار الشد وتحليلها نستنتج أنه لا يمكن إضافة الكثير من كربونات الكالسيوم إلى البولي بروبلين لكي لا نضعف خصائصه الميكانيكية، ولكن إضافتها تعدّ أمراً اقتصادياً يساعد في تقليل كلفة المنتجات، الأمر الذي لا يمكن إغفاله، لذلك يجب أن نجد توازناً ما بين الكلفة والخصائص الميكانيكية للمركب $PP/CaCO_3$. نوصي بدراسة المزيد من خصائص البولي بروبلين عند إضافة المواد المضافة إليه؛ حيث يمكن أن تؤدي هذه الإضافات إلى تغير في خواص أخرى للبولي بروبلين كالخواص الفيزيائية والحرارية؛ حيث إن هذه الخواص تحدد مجال استخدام المنتجات المصنعة من هذا البوليمير.

المراجع العلمية:

[1] TRIPATH, D., *Practical Guide to Polypropylene*, Rapra Technology Limited, UK, ISBN: 1-85957-282-0, 2002

[2] ROUSSEL, M. D., GUY, A. R., SHAW, L. G., CARA, J. E., *The Use of Calcium Carbonate in Polyolefins Offers Significant Improvement in Productivity*, Target, 300, 350 (2005).

[3] CHAFIDZ, A., KAAVESSINA, M., Al-ZAHRANI, S., *Rheological and mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites prepared from masterbatch,* Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 29, No. 5, 2016, 593-622

[4] ESSABIR, H., BENSALAH, M., RODRIGUE, D., BOUHFID, R., QAISS, A., *A comparison between bio- and mineral calcium carbonate on the properties of polypropylene composites,* Construction and Building Materials, Vol. 134, 2017, 549-555

[5] XIONG, Z., LI, Y., PAN, L., YU, J., LU, S., *An analytical study of mechanical behavior of polypropylene/calcium carbonate composites under uniaxial tension and three-point bending,* Composite Structures, Vol. 171, 2017, 370- 381.

[6] LU, Q., DOU, Q., *Investigation of the microstructures, properties, and toughening mechanism of polypropylene/calcium carbonate toughening masterbatch composites,* Journal of Applied Polymer science, Vol. 134, No. 46, 2017

[٧] CHAFIDZ, A., LESTARI, A.Y.D, SETYANINGSIH, L., ASTUTI, W., RIYAL, M., *Calcium Carbonate Reinforced Polypropylene Nanocomposites: Effect of Nano-Filler Loadings on the Melt Rheological Properties,*Key Engineering Materials, Vol. 777, 2018, 168-172

[٨] ZAMAN, H.U., BEG, MDH., *Mechanical, thermal, and rheological properties of nano-calcium carbonate/polypropylene composites modified by methacrylic acid,* Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 29, No. 2, 2016, 189-203

[9] ROCH, M.C.G., M., MOREIRA, G.F.M., DA SILVA, A.H.M.F.T., *Evaluation of the effect of processing conditions on the impact properties of polypropylene-nano-$CaCO_3$ composites,* Journal of Composite Materials, Vol. 51, No. 24, 2017, 3362-3372

[١٠] WANG, Q., M., LIU, B., HUANG, C., SUN, X., *Study of rheological behavior of calcium carbonate-filled polypropylene in dynamic extrusion process,* Polymer Composites, Vol. 36, No. 4, 2015, 630-634

[١1] PAYANDEHPEYMAN, J., MAJYOOBI, GH., BAGHERI, R., *Experimental and analytical investigations into the effects of inorganic filler on the polypropylene nanocomposite microhardness,* Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol. 30, No. 11, 2017, 1484-1502

[١2] ZHANG, H.W., SUBHASH, G., JING, X.N., KECSKES, L.J., DOWDING, R.J., *Evaluation of hardness–yield strength relationships for bulk metallic glasses,* Philosophical Magazine Letters, Vol. 86, No. 5, 2006, 333-345

[١3] MITTAL, P., NARESH, S., LUTHRA, P., *Polypropylene composites reinforced with hybrid inorganic fillers: Morphological, mechanical, and rheological properties*, Journal of Thermoplastic Composite Materials, Article first published online: July 16, 2018, https://doi.org/10.1177/0892705718785674

[١4] BHAGAT, S., KUMAR, P., *PHYSICAL AND MECHANICAL ANALYSIS OF POLYPROPYLENE- CALCIUM CARBONATE COMPOSITES*, International Journal of Advanced Research in Engineering and Technology (IJARET), Vol. 6, No. 6, 2015, 1-5.

[١5] ADEOSUN, S.O., USMAN, M.A., AYOOLA, A.A., BODUDE, M.A., *Physico-Mechanical Responses of Polypropylene-$CaCO_3$ Composite*, Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, Vol. ١, 2013, 145-152.

[١٦] ZHOU, J., DU, X., CHEN, Y., *Study on the Preparation and Properties of $CaCO_3$/Polypropylene Composite Materials*, Proceedings of the 2015 International Forum on Energy, Environment Science and Materials, 2015, Published by Atlantis Press, 600-603

[١٧] FUAD, M.Y.A., HANIMm, H., ZARINA, R., ISHAK, Z.A., HASSAN, A., *Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites – effects of processing techniques and maleated polypropylene compatibiliser*, eXPRESS Polymer Letters, Vol. 4, No. 10, 2010, 611-620

[١8] EIRASA, D., PESSANB, L.A., *Mechanical Properties of Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites*, Materials Research, Vol. 12, No. 4, 2009, 517-522

[19] CHAFIDZ, A., *Enhancing thermal and mechanical properties of polypropylene using masterbatches of nanoclay and nano-$CaCO_3$: A review*, Communications in Science and Technology, Vol. 3, No. 1, 2018, 19-26

[20] ASTM D 1238, *Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer*, ASTM International, West Conshohocken, PA, U.S.A.

[21] XIE X-L, LIU Q-X, LI RK-Y, et al. *Rheological and mechanical properties of PVC/CaCO3 nanocomposites prepared by in situ polymerization*, Polymer, 45(19), 2004, 6665–6673.

[22] MAI Y-W and YU Z-Z. *Polymer nanocomposites*. 1st ed. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Ltd, 2006.