

بهبود ضربه پذیری نایلون ۶ با لاستیک بوتادی ان

Modification of Nylon 6 Impact Strength by Butadiene Rubber

محمد علی سسارزاده^۱، محمود رضا محمودی نژاد نوبخت^۱، حمیرا شریعت پناهی^۲

۱- دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی شیمی، گروه پلیمر، ۲- پژوهشگاه صنعت نفت

دریافت: ۷۶/۴/۱، پذیرش: ۷۶/۱۲/۱۶

چکیده

نایلون ۶ با استفاده از لاستیک پلی بوتادی ان پیوند خورده با مالئیک انیدرید در برابر ضربه مقاوم شده است و نمونه های حاصل با وجود مقاومت زیاد در برابر ضربه کاهش قابل ملاحظه ای را از نظر مقاومت و مدول کششی، که برخی از پژوهشگران قبلاً آن را گزارش کرده اند، نشان نمی دهد. اندازه و توزیع ذرات با استفاده از لاستیک پلی بوتادی ان پیوند خورده با مالئیک انیدرید کنترل می شود که بدین ترتیب موجب افزایش استحکام ضربه ای این لاستیک با نایلون ۶ می گردد. در این مقاله، اثر درصد وزنی مالئیک انیدرید با توجه به اندازه و توزیع ذرات بررسی و همراه با نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترون پویشی و مدل های موجود ارائه می شود.

واژه های کلیدی: نایلون ۶، پلی بوتادی ان، مالئیک انیدرید، ذرات، مدل

Key Words: nylon 6, polybutadiene, maleic anhydride, particles, model

مقدمه

از آنجا که درصد مهمی از پلیمرهای مهندسی گرمانرم را نایلون ۶ تشکیل می دهد، مقدار تولید این ماده به میزان زیادی افزایش یافته است [۱]. تحقیقات در زمینه بهبود کیفیت و ضربه پذیری نایلون ۶، بدون تضعیف خواص مکانیکی آن، با استفاده از سیستم های دو جزئی نایلون ۶ و الاستومرها توسعه یافته است و به علت کاربرد صنعتی، مسئله مهمی محسوب می شود [۲].

اصولاً بهبود کیفیت و ضربه پذیری نایلون ۶ با استفاده از الاستومرها مطابق با معادله تیلور (معادله ۱) بستگی به فاصله بین ذرات الاستومر در سیستم دو فازی دارد. در این معادله نسبت گرانشی دو فاز (μ_d/μ_m)، سرعت برشی ($\dot{\gamma}$) و نیروی کشش بین سطحی (σ) بصورت زیر مشخص می شود [۱]:

$$d = \left(\frac{\sigma}{\mu_m}\right) f\left(\frac{\mu_d}{\mu_m}\right) \quad (1)$$

اندازه قطر ذرات (R) نیز با استفاده از عدد و بر مطابق با معادله ۲ محاسبه می گردد:

$$We = \frac{\mu_m \dot{\gamma} R}{\sigma} \quad (2)$$

از معادله های ۱ و ۲ می توان نتیجه گرفت که با افزایش گرانشی، اندازه ذرات الاستومر کمتر می شود و به همین ترتیب با کاهش نیروی کشش بین سطحی نیز ذرات الاستومر در سیستم های دو جزئی کوچکتر می شود. مقاومت مکانیکی سیستم های دو جزئی نایلون و الاستومر بستگی به غلظت جزء الاستومر دارد و با افزایش غلظت این جزء سیستم شکننده نایلون ۶ نرم تر و انعطاف پذیرتر می شود. از طرفی، همین معادله ها را می توان با توجه به تغییرات استحکام ضربه ای این سیستم نسبت به دما مورد بررسی قرار داد، در حالی که هر یک از اجزاء بصورت جداگانه دارای دمای انتقال شیشه ای (T_g) همان جزء است. در سیستم دو جزئی، با توجه به معادله های خطی گرانشی نایلون ۶ و

میکروسکوپ الکترون پویشی ساخت کمبریج بکار گرفته شده است.

روشها

لاستیک بوتادی ان به مدت ۸ دقیقه در مخلوط کن بنوری با سرعت ۳۰ rpm آسیابسازی و سپس در اکسترودر تک پیچه ۱۹ mm برابندر با سرعت ۲۰ rpm در دمای ۱۳۰ C و با استفاده از غلظتهای مختلف ۰/۵ تا ۳/۵ درصد وزنی مالئیک انیدرید واکنش انجام شده است [۷].

درصد پیوند خوردگی در لاستیک با استفاده از محصول خروجی اکسترودر و پس از حدود ۴۸ ساعت جداسازی به کمک متانول اندازه گیری شده است [۳]. محصول بدست آمده پس از خشک کردن مطابق با روش سئو با سود ۰/۱ N در مجاورت فنول فتالین تیتز شده و حداکثر مقدار انیدرید را معادل ۲/۵ درصد وزنی تعیین شده است.

خواص رئولوژیکی نایلون ۶ و لاستیک بوتادی ان با دستگاه رئومتر موین در سرعت برش $1000-10 s^{-1}$ و در دماهای ۱۸۰، ۲۲۰ و ۲۵۰ C اندازه گیری شده است. نمونه های SEM پس از شکسته شدن در دمای پایین در حلال THF قرار گرفته و سپس با لایه ای از طلا پوشش داده شده اند. سطح مقطع نمونه های شکسته شده با استفاده از میکروسکوپ الکترون پویشی بررسی و توزیع اندازه ذرات به کمک تجزیه تصویری (image analyses) مشخص شده است.

در طسیف IR نایلون ۶ با پلی بوتادی ان پیوند خورده با مالئیک انیدرید پیک اصلی کربونیل در $1667 cm^{-1}$ و پیک اصلی آمیدی در $1563 cm^{-1}$ مطابق با گزارشهای موجود مشاهده می شود [۱، ۳، ۸].

تهیه آمیزه و قطعات

دانه های نایلون ۶ به مدت ۱۲ ساعت در آون خلاء در دمای ۱۰۰ C خشک شده و در مرحله بعد همراه با الاستومر در مخلوط کن برابندر با حجم $60 cm^3$ و با تیغه های میله ای مخلوط شده است. قطعات نمونه برای آزمون ضربه پذیری به کمک دستگاه تزریق اینگل با فشار ۲۵۰۰ Psi و در دمای ۲۵۰ C مطابق با استاندارد ASTM D ۲۵۶ با ضخامت ۴ mm، پهنای ۱۲/۵۴ mm و طول ۱۲۷ mm تهیه شده است. در آزمون ضربه پذیری، نمونه ها به دو قطعه ۶۳/۵ mm بریده شده و شیبی به عمق ۲/۵۴ mm و با زاویه ۴۵ در نمونه ایجاد شده است. آزمون ضربه پذیری ایزود از دمای ۱۰ تا ۶۰ C انجام شده است. آزمونهای کششی مطابق ASTM D ۳۸ انجام گرفته است.

بررسی رئولوژی و فرایند

با توجه به معادله های ۱ تا ۳، نسبت μ_d/μ_m در دمای فرایند (۲۱۸ C)

تا میزان ۳۰ درصد وزنی الاستومر، دمای انتقال شیشه ای مشاهده می شود. با توجه به نکات یاد شده، دمای حالت انتقال شکنندگی - چقرمگی یا TBT نیز وجود خواهد داشت [۱]. با توجه به غلظت ثابت الاستومر و چسبندگی بین سطحی، استحکام ضربه ای به اندازه ذرات الاستومری سیستم نیز بستگی دارد و از مسائل مهم تحقیقاتی در سیستمهای دو جزئی اندازه گیری مقدار این استحکام و مشخص ساختن مقدار بهینه اندازه ذرات در سیستم است [۵-۳].

برای این منظور مدل های مختلفی ارائه شده است که مهمترین آنها مدل فاصله بین ذرات است که وو آن را ارائه کرده است (معادله ۳). در این مدل، فاصله بین ذرات بر اساس فرض اصلی حالت انتقال شکنندگی - چقرمگی محاسبه می شود که صرفاً مربوط به فاصله ذرات از سطحی به سطح دیگر، یا به عبارتی نزدیکترین فاصله موجود بین دو ذره بصورت قطر بحرانی آن (d_c) است [۱].

$$d_c = I_D \left[\left(\frac{\pi}{16\phi_r} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (3)$$

در این معادله I_D فاصله بین ذرات و ϕ_r کسر حجمی الاستومر است.

از آنجا که مالئیک انیدرید پیوند خورده به الاستومر نیروی کشش بین سطحی را کاهش می دهد، اضافه کردن این نوع الاستومر پیوند خورده موجب افزایش چسبندگی الاستومر به نایلون، بویژه در فاصله بین سطحی ذرات الاستومر و نایلون، می شود [۱، ۶].

تجربی

مواد

از رزین تجارتي نایلون ۶، محصول شرکت آمریکایی آشلین با متوسط جرم مولکولی عددی (\bar{M}_n) برابر ۲۵۰۰۰، لاستیک پلی بوتادی ان محصول شرکت پتروشیمی اراک با جرم مولکولی متوسط (\bar{M}_w) برابر ۲۰۰،۰۰۰، مالئیک انیدرید با خلوص ۹۹/۹ درصد و دی کومیل پروکسید (DCP) نوع آزمایشگاهی محصول شرکت ریدل دهاين استفاده شده است.

دستگاهها

از مخلوط کن بنوری، اکسترودر تک پیچه برابندر پلاستی کورد و دستگاه تزریق اینگل برای تهیه مواد و آمیزه استفاده شده است. برای اندازه گیری خواص و بررسی توزیع اندازه ذرات نیز به ترتیب رئومتر موین و دستگاه اندازه گیری استحکام کششی ساخت اینسترون و

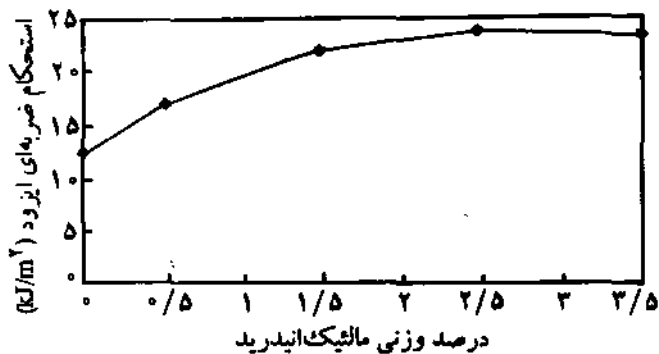
جدول ۲ - تغییرات مدول کششی و تنش تسلیم آمیزه‌های نایلون ۶ و پلی بوتادیان با درصدهای وزنی مختلف مالئیک انیدرید و لاستیک با ۰/۲ درصد پروکسید.

درصد وزنی MA	درصد وزنی لاستیک	مدول (MPa)	تنش تسلیم (MPa)
۰	۰	۱۹۹۷	۵۵/۷
۱۰	۱۰	۱۷۷۵	۴۹
۱۵	۱۵	۱۶۰۰	۴۷/۷
۲۰	۲۰	۱۲۴۵	۳۱
۵	۵	۱۸۶۰	۴۹
۱۰	۱۰	۱۶۶۰	۳۷/۷
۱۵	۱۵	۱۵۴۰	۴۴/۸
۲۰	۲۰	۱۲۳۵	۲۶
۵	۵	۱۹۶۰	۵۴/۶
۱۰	۱۰	۱۷۹۶	۴۸/۵
۱۵	۱۵	۱۶۲۹	۴۳
۲۰	۲۰	۱۶۲۰	۴۲/۳

کوچکترین اندازه در سیستم دو جزئی تشکیل گردد [۱، ۸].

بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی

منحنی گشتاور نسبت به زمان اختلاط نایلون ۶ و الاستومر با نسبت‌های وزنی ۸۵ به ۱۵ با توجه به درصدهای مختلف مالئیک انیدرید در دمای انتخاب شده 210°C و سرعت ثابت 60 rpm در شکل ۱ نشان داده شده است. منحنیهای بدست آمده نشان می‌دهد با افزایش درصد انیدرید پیوند زده شده به الاستومر، زمان لازم برای رسیدن به گشتاور ثابت افزایش می‌یابد [۹]. آزمایشهای انجام شده نشان می‌دهد که حداقل



شکل ۲ - نمودار استحکام ضربه‌ای ایزود آمیزه نایلون ۶ و پلی بوتادیان نسبت به غلظتهای مختلف مالئیک انیدرید.

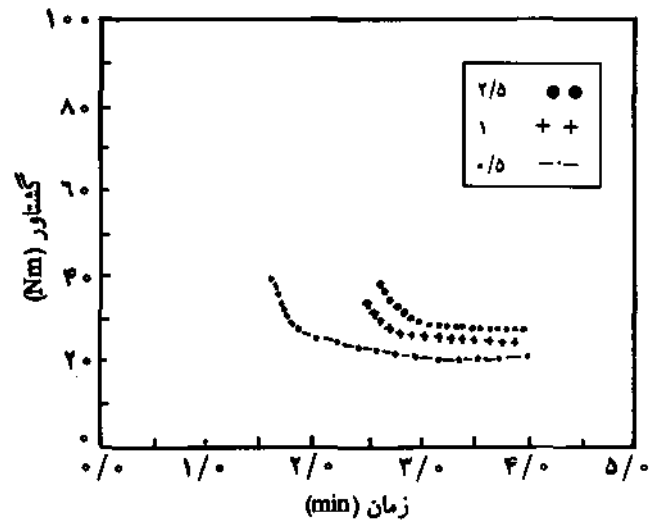
جدول ۱ - نسبت گرانیوی لاستیک بوتادیان به نایلون ۶ در سرعت برش 36 s^{-1} در دماهای مختلف.

دما (C)	$\mu\text{s}/\mu\text{m}$
۲۱۸	۵/۲۳
۲۲۵	۵/۴۴
۲۵۰	۱۰/۲

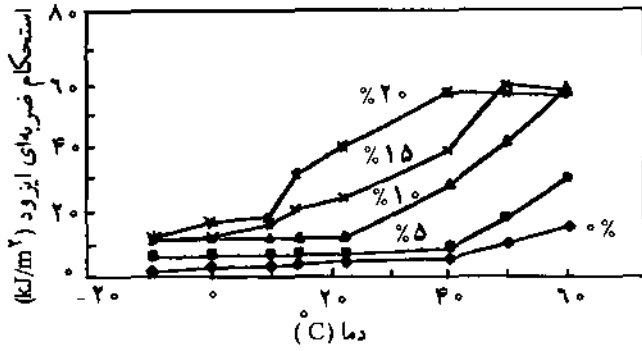
با استفاده از آزمایشهای رئولوژیکی معین شده است. بررسی منحنیهای رئومتری نشان می‌دهد که با افزایش دما و سرعت برش، گرانیوی لاستیک با شیب تندی کاهش می‌یابد. در حالی که، کاهش گرانیوی نایلون ۶ با سرعت کندتری صورت می‌گیرد و در سرعتهای برش کم رفتاری معادل سیالات نیوتونی نشان می‌دهد. از آنجا که معلوم شده است نسبت گرانیوی در دمای 250°C تا $10/2$ افزایش می‌یابد، اثر تغییرات دما از نظر رئولوژیکی بررسی شده است. بنابراین، با توجه به رفتار شبه پلاستیکی الاستومر پلی بوتادیان، نسبت گرانیوی دو فاز باید مورد توجه قرار گیرد.

جدول ۱ نتایج حاصل از اندازه‌گیری نسبت گرانیوی پلی بوتادیان به نایلون ۶ را در سرعت برش 36 s^{-1} در دماهای مختلف نشان می‌دهد.

از آنجا که نسبت گرانیوی الاستومر به نایلون ۶ باید به حداقل ممکن کاهش داده شود و دما نیز یکی از عوامل مهم کاهش گرانیوی محسوب می‌شود، کمترین دمای بکار برده شده در آزمایشهای رئولوژیکی، یعنی 218°C ، در فرایند انتخاب شده است تا نسبت گرانیوی تقریباً به نصف کاهش یابد و بدین ترتیب ذرات الاستومری با



شکل ۱ - منحنی گشتاور نسبت به زمان اختلاط آمیزه نایلون ۶ و پلی بوتادیان با نسبت وزنی ۸۵ به ۱۵ در غلظتهای مختلف مالئیک انیدرید.

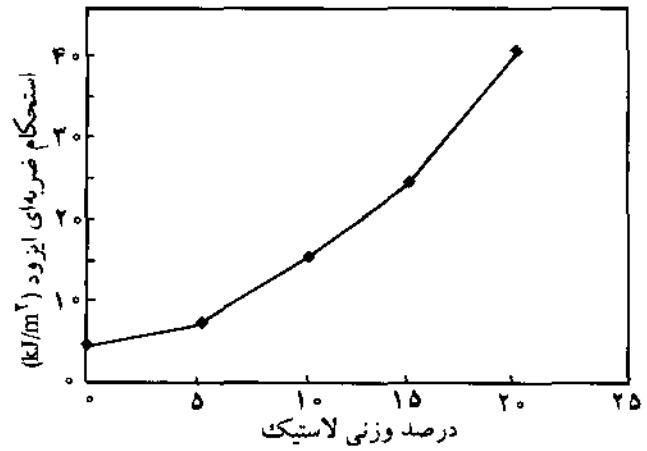


شکل ۴- استحکام ضربه‌ای آمیزه‌های نایلون ۶ و پلی‌بوتادی‌ان در دما و غلظت‌های مختلف در مخلوط کن برابندر سرعت ۶۰ rpm و زمان ۴ دقیقه.

گزارش شده است) نمی‌شود، بلکه در مقایسه آن را تا یک برابر افزایش می‌دهد (۲۲/۶۳) [۳].

استحکام ضربه‌ای نایلون ۶ و پلی‌بوتادی‌ان پیوند خورده با مالئیک انیدرید با نسبت وزنی ۸۵ به ۱۵ در شکل ۲ نشان داده شده است. با افزایش درصد مالئیک انیدرید، استحکام ضربه‌ای نمونه، به علت کاهش فشار بین سطحی و احتمال تشکیل پیوند بین الاستومر و نایلون افزایش می‌یابد [۱،۷].

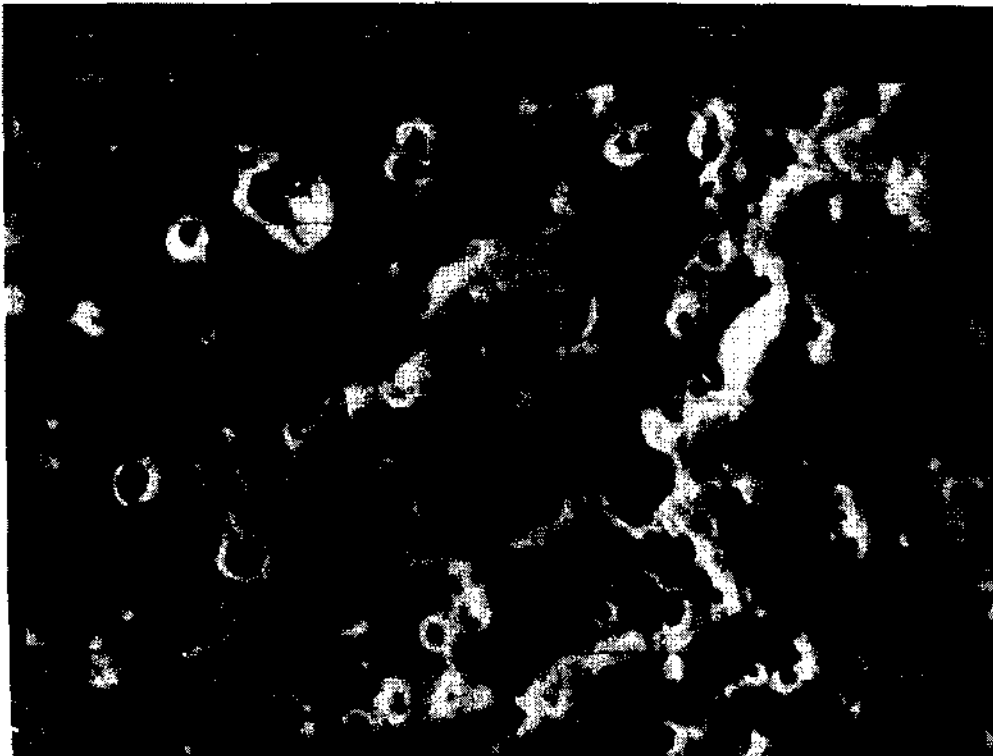
اثر غلظت الاستومر پیوند خورده با ۲/۵ درصد مالئیک



شکل ۳- نمودار استحکام ضربه‌ای آمیزه نایلون ۶ و پلی‌بوتادی‌ان نسبت به غلظت‌های مختلف این لاستیک.

زمان مخلوط شدن در این شرایط معادل ۳ دقیقه است.

مدول کششی و تنش نمونه‌های نایلون ۶ و پلی‌بوتادی‌ان یا پلی‌بوتادی‌ان پیوند خورده با مالئیک انیدرید به نسبت ۲/۵ درصد وزنی در جدول ۲ نشان داده شده است. خواص مکانیکی پلی‌بوتادی‌ان پیوند خورده موجب کاهش مقاومت (که تا حدود ۴۳ درصد قبلاً



شکل ۵- تصویر SEM آمیزه نایلون ۶ و پلی‌بوتادی‌ان.

جدول ۳- مشخصات فیزیکی آمیزه‌های نایلون ۶ و پلی‌بوتادیان با نسبت وزنی ۸۵ به ۱۵ (۱۶/۵ درصد حجمی لاستیک).

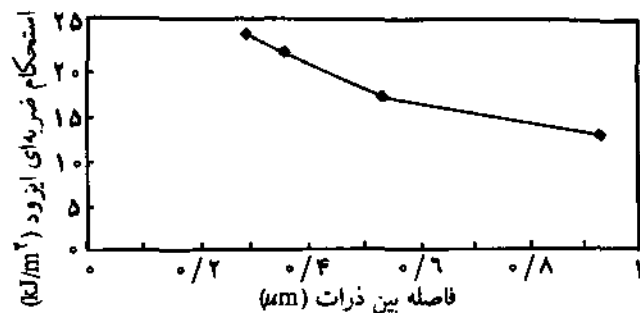
تنش تسلیم (Mpa)	درصد وزنی DCP	درصد وزنی MA	دمای انتقال شیشه‌ای (°C)	استحکام ضربه‌ای (kJ/m ²)	Id _w (μm)	d _n (μm)	d _w (μm)
۴۷/۷	۰/۲	۰	۵۰	۱۲	۰/۹۳	۱/۹	۱/۹۸
-	۰/۲	۰/۵	-	۱۷	۰/۵۳	۱/۷	۱/۱۲
۴۴/۸	۰/۲	۱/۵	-	۲۲	۰/۳۵	۱/۱۴	۰/۷۳۸
۴۲	۰/۲	۲/۵	۰	۲۴	۰/۲۸	۱/۳۹	۰/۵۸۸

دیگر با ازدیاد غلظت الاستومر افزایش می‌یابد (شکل ۳)، مدلهای مختلفی با توجه به کسر حجمی الاستومر (ϕ_r)، سطح بین لایه‌های بحرانی هر واحد از حجم (A_c) و غلظت بحرانی ذرات (N_c) به منظور محاسبه قطر متوسط ذرات الاستومر در سیستم‌های دو جزئی ارائه شده است:

$$d_c = \frac{1\phi_r}{A_c} \quad (4)$$

$$d_c = \left(\frac{1\phi_r}{\pi N_c}\right)^{1/3} \quad (5)$$

آزمایش نشان داده است که رابطه تجربی و محاسباتی مربوط به سیستم‌های دو جزئی نایلون ۶ با الاستومرها صرفاً از معادله ۳ پیروی می‌کند. برای بررسی این مدل، اندازه ذرات الاستومری پیوند خورده به میزان ۰/۵، ۱/۵ و ۲/۵ همراه با الاستومر با $\phi_r = 16/5$ در مورد سیستم نایلون ۶ و الاستومر با نسبت وزنی ۸۵ به ۱۵ آزمایش شده و قطر متوسط ذرات بصورت عددی و وزنی و توزیع آنها اندازه‌گیری در جدول ۳ ارائه شده است. در مرحله بعد، پس از اندازه‌گیری استحکام ضربه‌ای، فاصله بین ذرات مطابق این مدل محاسبه و نتایج در شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج حاصل از جدول ۳ و شکل ۷ نشان می‌دهد که حداکثر فاصله بین ذرات در این سیستم معادل یا کمتر از μm ۰/۳ است (مقدار مشابهی را قبلاً سایر پژوهشگران در مورد سیستم نایلون ۶ و الاستومر ER گزارش کرده‌اند) [۹،۱۰].



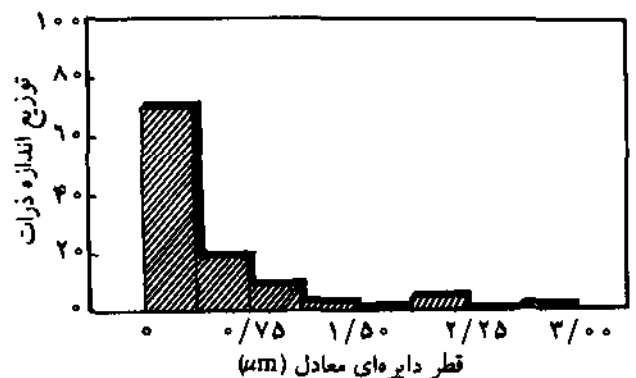
شکل ۷- استحکام ضربه‌ای آمیزه نسبت به فاصله بین ذرات لاستیک.

انیدرید بر استحکام ضربه‌ای در شکل ۳ نشان داده شده است. با اضافه کردن ۲۰ درصد پلی‌بوتادیان پیوند خورده، استحکام ضربه‌ای نمونه ۸۲ برابر افزایش می‌یابد.

دمای انتقال شکنندگی-چقرمگی یا TBT سیستم با در نظر گرفتن نسبت‌های مختلف پلی‌بوتادیان پیوند خورده با مالیک انیدرید به میزان ۲/۵ درصد وزنی، اندازه‌گیری و استحکام ضربه‌ای نمونه‌ها در دماهای مختلف از ۱۰ تا ۶۰ °C معین شده است. در شکل ۴ رفتار استحکام ضربه‌ای نمونه‌ها در دماهای انتقال شکنندگی-چقرمگی نشان داده شده است. از آنجا که حالت انتقال شکنندگی-چقرمگی بستگی به Tg نایلون ۶ و پلی‌بوتادیان دارد. بنابراین با افزایش مقدار الاستومر دمای TBT کاهش می‌یابد [۷].

بررسی مدلهای موجود و قطر ذرات

تصویر SEM نمونه نایلون ۶ با پلی‌بوتادیان پیوند خورده (با ۲/۵ درصد وزنی مالیک انیدرید) در شکل ۵ نشان داده شده است. در این شکل ذرات لاستیک بصورت یکپارخت و کوچک مشاهده می‌شوند. توزیع اندازه ذرات این سیستم با استفاده از ۰/۵ درصد مالیک انیدرید پیوندزده شده در شکل ۶ نشان داده شده است. از آنجا که استحکام ضربه‌ای سیستم نایلون ۶ و پلی‌بوتادیان مانند سیستم‌های دو جزئی



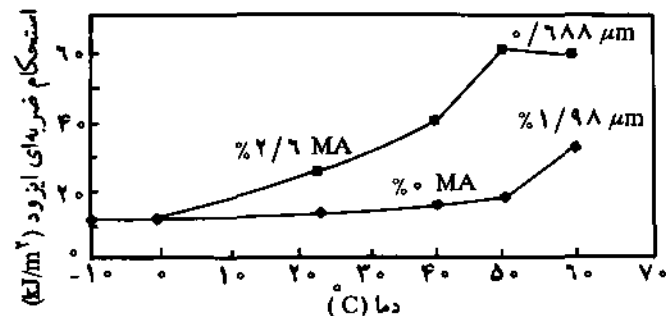
شکل ۶- توزیع اندازه ذرات در آمیزه نایلون ۶ و پلی‌بوتادیان با نسبت وزنی ۸۵ به ۱۵ و ۰/۵ درصد مالیک انیدرید پیوندزده شده.

نتیجه‌گیری

سیستم دوجزئی نایلون ۶ و پلی‌بوتادی‌ان پیوند خورده با مالئیک انیدرید مطابق با معادله‌های سیستمهای دوجزئی نایلون و الاستومرها عمل می‌کند. با استفاده از نتایج رئولوژیکی می‌توان دمای لازم برای کاهش اندازه ذرات الاستومر در سیستم را کنترل کرد. پلی‌بوتادی‌ان پیوند خورده با مالئیک انیدرید نه تنها موجب کاهش اندازه قطر ذرات الاستومری و افزایش استحکام ضربه‌ای آنها به نسبت ۸ برابر می‌شود، بلکه از کاهش بسیار زیاد مدول و تنشهای کششی نیز جلوگیری می‌کند.

مراجع

- 1 Collyer A. A.; *Rubber Toughened Engineering Plastics*; Chapman & Hall, Chs. 2 & 7, London, 1994.
- 2 Li D. et al.; *Polymer*; **34**, 4471, 1993.
- 3 Seo Y. et al.; **34**, 1667, 1993.
- 4 Wu C. W., Kuo J. F. and Chen C. Y.; *Polym. Eng. Sci.*; **33**, 1329, 1993.
- 5 Armat R. and Moet A.; *Polymer*; **34**, 997, 1993.
- 6 Muratoglu O. K. et al.; *Polymer*; **36**, 921, 1995.
- 7 Bog greve R. J. M., Gaymans R. J. and Schuijjer J. S.; *Polymer*; **30**, 71, 1989.
- 8 Dharmarajan N. and Datta S.; *Polymer*; **33**, 3848, 1992.
- 9 Datta S. et al.; *Polym. Eng. Sci.*; **33**, 721, 1993.
- 10 Scott C. E. and Macosko C. W.; *Polymer*; **36**, 461, 1995.
- 11 Semsarzadeh M. A.; *Proceeding of the International Seminar on Polymer Science and Technology*; **230**, 1997.



شکل ۸- نمودار استحکام ضربه‌ای ایزود آمیزه نایلون ۶ و پلی‌بوتادی‌ان با نسبت وزنی ۸۵ به ۱۵ در برابر دما که برای دو اندازه مختلف از ذرات لاستیک رسم شده است.

از آنجا که مهمترین کاربرد عملی این سیستمها استفاده از دمای انتقال شکنندگی-چقرمگی یا TBT آنهاست، آزمایشهای انجام گرفته رابطه دمای انتقال TBT را با اندازه ذرات مشخص می‌سازد. همان گونه که در شکل ۸ نشان داده شده است، پلی‌بوتادی‌ان پیوند خورده موجب کاهش نیروهای کشش بین سطحی و افزایش گرانشی و چسبندگی سیستم می‌شود. بنابراین، استحکام ضربه‌ای نمونه‌ها به علت ذرات کوچکتر (۰/۶۸۲ μm) افزایش می‌یابد. دمای انتقال شکنندگی-چقرمگی نیز با توجه به قطر بزرگتر ذرات در دمای بیشتری روی می‌دهد. با توجه به نتایج موجود، مکانیسم شکست در سیستم نایلون ۶ و پلی‌بوتادی‌ان پیوند خورده با مالئیک انیدرید احتمالاً بصورت تشکیل حفره است، که در اثر آزاد شدن تنشهای سه محوری در زاویه شکاف ترک گزارش شده است [۱، ۷، ۱۱].