

Mechanical Properties, Shrinkage Behavior and Water Absorption of PA6/PP/CaCO₃ Nanocomposites

Karim Shelesh-Nezhad*, Saeed Montakhabi-Kalajahi, and Javad Ehsani-zonuz

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

Received 25 August 2011, accepted 13 February 2012

ABSTRACT

Nanocomposites based on polyamide 6/polypropylene (PA6/PP 67/33) blend containing 2.5 to 10 phr of nano-CaCO₃ and 5 phr of maleated polypropylene (PP-g-MAH) as compatibilizer were prepared by melt compounding followed by injection molding. The mechanical properties, water absorption, as well as shrinkage behavior were characterized and the morphology was studied using scanning electron microscopy. The presence of PP, PP-g-MAH and nano-CaCO₃ lowered the amount of water absorption as high as 72 wt%. Morphology analysis indicated that the addition of PP-g-MAH can significantly improve the adhesion between PA6 and PP phases. The incorporation of PP-g-MAH led to 24% increase in flexural and impact strength, 27% rise in tensile strength and approximately 100% increase in elongation-at-break. The addition of nano-CaCO₃ particles increased the impact resistance and flexural strength. The results of experiments indicated that the maximum flexural strength was achieved by adding 5 phr of nano-CaCO₃ which was 16% greater than pure PA6, and the maximum impact strength was attained by adding 7.5 phr of nano-CaCO₃ which was 29% superior compared to pure PA6. The incorporation of 10 phr of nano-CaCO₃ particles led to filler agglomeration and, consequently, the impact strength was dramatically dropped. Dimensional characterization of molded samples revealed that the incorporation of PP-g-MAH can raise the shrinkage, but the addition of nano-CaCO₃ has not had any considerable effect on the shrinkage of nanocomposites.

Key Words:

PA6/PP nanocomposite,
nano-CaCO₃,
water absorption,
mechanical properties,
shrinkage

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: shelesh-nezhad@tabrizu.ac.ir

خواص مکانیکی، رفتار جمع‌شدگی و جذب آب در نانوکامپوزیت‌های PA6/PP/CaCO₃

کریم شلش نژاد*، سعید منتخبی کلجاهی، جواد احسانی زنوز

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

دریافت: ۹۰/۶/۳، پذیرش: ۹۰/۱۱/۲۴

چکیده

نانوکامپوزیت‌هایی بر پایه آمیخته پلی‌آمید ۶- پلی‌پروپیلن (با نسبت وزنی PA6/PP ۶۷/۳۳) حاوی نانوکربنات کلسیم (۲/۵ تا ۱۰ قسمت وزنی) و سازگارکننده PP-g-MAH (۵ قسمت وزنی) با به کارگیری اکسترودر دوپیچی و قالب‌گیری تزریقی تولید شد. خواص مکانیکی، جمع‌شدگی و جذب آب نمونه‌های مختلف آزمایش شد، شکل‌شناسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی مطالعه شد. وجود PP، سازگارکننده PP-g-MAH و نانوکربنات کلسیم، جذب آب را تا حدود ۷۲ درصد وزنی کاهش می‌دهد. به کارگیری PP-g-MAH منجر به بهبود قابل‌ملاحظه چسبندگی PA6 و PP، افزایش ۲۴ درصد استحکام خمشی و ضربه، ازدیاد ۲۷ درصد استحکام کششی و افزایش تقریباً ۱۰۰ درصد ازدیاد طول تا پارگی می‌شود. افزودن نانوکربنات کلسیم، مقاومت ضربه‌ای و استحکام خمشی را افزایش می‌دهد. نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد، حداکثر استحکام خمشی با افزودن ۵ phr از نانوکربنات کلسیم حاصل می‌شود که ۱۶ درصد بیشتر از PA6 خالص است. حداکثر مقاومت ضربه‌ای با به کارگیری ۷/۵ phr نانوکربنات کلسیم به دست آمد که ۲۹ درصد بیشتر از PA6 خالص است. به کارگیری ۱۰ phr نانوکربنات کلسیم باعث کلوخه‌ای شدن ذرات در زمینه پلیمر و در نتیجه افت قابل‌ملاحظه در مقاومت ضربه‌ای می‌شود. نتایج اندازه‌گیری ابعادی نشان می‌دهد، سازگارکننده PP-g-MAH باعث افزایش جمع‌شدگی می‌شود، اما وجود نانوکربنات کلسیم اثر محسوسی بر جمع‌شدگی نمونه‌های نانوکامپوزیتی ندارد.

واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت PA6/PP،
نانوکربنات کلسیم،
جذب آب،
خواص مکانیکی،
جمع‌شدگی

مقدمه

کیفیت محصولات پایه پلیمری بستگی به فرمول‌بندی آمیخته‌های به کار گرفته شده، طرح محصول و قالب و جزییات شرایط فرایند دارد. پلی‌آمید (PA)، به عنوان پلیمر مهندسی، خواص مکانیکی مطلوبی دارد [۱،۲]. یکی از معایب مهم پلی‌آمید، جذب رطوبت زیاد آن است. جذب رطوبت، شرایط ابعادی و خواص مکانیکی محصولات قالب‌گیری شده پلی‌آمیدی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. رطوبت جذب شده می‌تواند باعث کاهش مدول و استحکام کششی شود [۳]. پژوهش‌های متعددی به منظور کاهش جذب رطوبت پلی‌آمیدها انجام شده است. افزودن الیاف شیشه باعث کاهش مقدار جذب رطوبت پلی‌آمید می‌شود [۴]. اما از سوی دیگر، افزودن الیاف شیشه باعث کاهش سیالیت می‌شود [۵] که این مسئله قالب‌گیری قطعات با مقاطع نازک را با مشکل مواجه می‌سازد. افزون بر این، خاصیت سایشی الیاف شیشه باعث افزایش قابل ملاحظه استهلاک تجهیزات قالب‌گیری شامل سیلندر، پیچ و قالب می‌شود [۶]. یکی دیگر از روش‌های کاهش جذب رطوبت در پلی‌آمید، اختلاط آن با سایر پلیمرهاست [۷]. پلی‌پروپیلن (PP)، از پلیمرهای پرکاربرد است که دارای مزیت‌های قیمت کم، قالب‌گیری آسان، عدم جذب رطوبت و خواص عمومی مناسب است [۸]. اختلاط PA و PP، می‌تواند از مزیت‌های خواص مکانیکی نسبتاً خوب PA و تمایل کمتر به جذب رطوبت و قالب‌گیری آسان PP برخوردار باشد [۹]. پلی‌آمیدها به دلیل داشتن خاصیت قطبی زیاد و پیوند هیدروژنی قوی، در حالت عادی با اکثر پلیمرها اختلاط‌پذیر نیستند. بنابراین، برای رفع این محدودیت لازم است از سازگارکننده‌ها استفاده شود [۷]. از پلی‌پروپیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید (PP-g-MAH) می‌توان به عنوان سازگارکننده برای اختلاط PA و PP استفاده کرد [۱۰]. با افزودن PP-g-MAH، چسبندگی بین فازهای PA و PP افزایش یافته و خواص مکانیکی بهبود می‌یابد [۱۱]. حتی با وجود سازگارکننده، افزودن PP به PA باعث افت برخی از خواص مکانیکی از جمله استحکام کششی و مدول کشسانی نسبت به پلی‌آمید خالص می‌شود [۱۲].

در سال‌های اخیر، نانوکامپوزیت‌های پلیمری، به دلیل داشتن خواصی متمایز، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران و صنعتگران قرار گرفته‌اند. انواع مختلفی از پرکننده‌ها با ابعاد نانو به کار گرفته شده‌اند که از میان آنها می‌توان به نانوالیاف مانند نانولوله‌های کربنی، سیلیکات‌های لایه‌ای مانند خاک‌رس و نانوذرات همسانگرد از قبیل سیلیکا یا کربنات کلسیم اشاره کرد [۱۳].

Kusmono و همکاران نشان دادند، افزودن نانوذرات خاک‌رس و

سازگارکننده PP-g-MAH سبب بهبود خواص کششی و خمشی آمیخته PA6/PP می‌شود [۱۴]. از سوی دیگر، افزودن نانوذرات خاک‌رس با سازگارکننده و بدون آن سبب کاهش شدید مقدار ازدیاد طول تا پارگی و شاخص جریان مذاب (MFI) شد [۱۵]. Mohd و همکاران نیز نشان دادند، وجود نانوذرات خاک‌رس در زمینه PA6/PP منجر به افت قابل ملاحظه مقاومت ضربه‌ای می‌شود. وجود لایه‌های سیلیکاتی خاک‌رس باعث کاهش تحرک زنجیرهای پلیمر و ایجاد محدودیت در قابلیت تطبیق زنجیرهای پلیمر با تغییر شکل شده که این امر منجر به ترد شدن ماده می‌شود. محل وجود لایه‌های سیلیکاتی در پلیمر زمینه، نقاط تمرکز تنش هستند که می‌توانند به عنوان عوامل ترک‌زا عمل کنند [۹].

برخی دیگر از پژوهشگران، اثر افزودن نانوکربنات کلسیم را با توجه به شکل کریستال، بر مقاومت ضربه‌ای نانوکامپوزیت‌های پلیمری آزمایش کرده‌اند. ذرات معدنی کربنات کلسیم در ابعاد میکرونی، اثری جزئی بر مقاومت ضربه‌ای دارند [۱۶]. درحالی که نانوذرات کربنات کلسیم می‌توانند به عنوان اصلاح‌کننده مقاومت ضربه‌ای در نانوکامپوزیت‌های پلیمری عمل کنند [۱۷]. مطلبی و همکاران، اثر افزودن نانوکربنات کلسیم را بر خواص مکانیکی و شاخص جریان مذاب PA6، مطالعه و نشان دادند که افزودن نانوکربنات کلسیم همراه با سازگارکننده PP-g-MAH سبب افزایش قابل توجه مقاومت ضربه‌ای و MFI در نانوکامپوزیت PA6/CaCO₃ می‌شود [۱۸]. Fuad و همکاران، اثر وجود نانوکربنات کلسیم در زمینه PP را بر خواص مکانیکی، گرمایی و شکل‌شناسی نانوکامپوزیت PP/CaCO₃ آزمایش کرده و نشان دادند، به کارگیری نانوذرات همراه با PP-g-MAH نه تنها بر رفتار تبلور پلیمر زمینه اثر می‌گذارد، بلکه می‌تواند منجر به بهبود استحکام کششی، خمشی و ضربه در مقایسه با PP خالص شود [۱۳].

خاصیت جذب رطوبت پلی‌آمید، نقطه ضعف مهم این پلیمر در بسیاری از کاربردها به شمار می‌رود. از طرفی با افزودن PP، نانوکربنات کلسیم و سازگارکننده به این پلیمر، امکان کاهش مقدار جذب رطوبت بدون تضعیف سایر خواص وجود دارد. بنابراین انجام پژوهش در این زمینه ممکن است، منجر به بهبود خواص و توسعه گستره کاربرد پلی‌آمید شود. در این پژوهش، اثر افزودن PP، سازگارکننده PP-g-MAH و نانوکربنات کلسیم بر خواص مکانیکی، جذب آب، MFI و نیز رفتار جمع‌شدگی کامپوزیت‌های PA6/PP/nano-CaCO₃ مطالعه و نتایج به دست آمده با نتایج حاصل از آزمون‌های انجام شده روی نمونه‌های خالص اکستروود نشده از PA6 و PP مقایسه شد.

تجربی

مواد

پلی‌آمید ۶ با نام تجاری Akulon F223-D، محصول شرکت DSM هلند با شاخص جریان مذاب ۱۳ g/۱۰ min (۲۳۰°C و ۲/۱۶ kg) و هوموپلیمر پلی‌پروپیلن PI0800، محصول شرکت پتروشیمی بندر امام با شاخص جریان مذاب ۱۰ g/۱۰ min (۲۳۰°C و ۲/۱۶ kg) به عنوان پلیمرهای فاز زمینه استفاده شدند. نانوکربنات کلسیم پوشش داده شده با استتاریک اسید با اندازه ۵۰-۹۰ nm با نام SOCAL 312، از شرکت Solvay فرانسه و نیز سازگارکننده پلی‌پروپیلن پیوندخورده با مالئیک انیدرید (PP-G101) محصول شرکت کیمیا جاوید سپاهان با شاخص جریان مذاب ۵۰-۸۰ g/۱۰ min (۱۹۰°C و ۲/۱۶ kg) و ۱/۳-۰/۸ درصد مالئیک انیدرید، به کار برده شدند.

دستگاه‌ها

برای تهیه آمیخته‌ها از اکسترودر دوپیچی ZSK-25، شرکت Coperion آلمان با قطر پیچ ۲۵ mm و نسبت طول به قطر ۴۰ استفاده شد. نمونه‌های استاندارد آزمون‌های مکانیکی با استفاده از دستگاه تزریق پلاستیک ۱۱۰/۳۸۰ از شرکت فولاد قالب‌گیری شدند. آزمون‌های MFI با دستگاه RAY-RAN ساخت انگلستان، آزمون‌های کشش و خمش با دستگاه INSTRON 4486 ساخت آمریکا و آزمون‌های ضربه با دستگاه SANTAM SIT-20D ساخت ایران انجام شد. برای مطالعه شکل‌شناسی از میکروسکوپ الکترونی پویشی VEGA/TESCAN ساخت جمهوری چک استفاده شد.

جدول ۱- فرمول‌بندی آمیخته‌های تهیه شده.

مقادیر اجزا				نام آمیزه
CaCO ₃ (phr)	PP-g-MAH (phr)	PP (%)	PA6 (%)	
۰	۰	۰	۱۰۰	PA6
۰	۰	۱۰۰	۰	PP
۰	۰	۳۳	۶۷	PA6/PP
۰	۵	۳۳	۶۷	PA6/PP/M
۲/۵	۵	۳۳	۶۷	PA6/PP/M/2.5C
۵	۵	۳۳	۶۷	PA6/PP/M/5C
۷/۵	۵	۳۳	۶۷	PA6/PP/M/7.5C
۱۰	۵	۳۳	۶۷	PA6/PP/M/10C

روش‌ها

برای تهیه آمیخته‌ها و تولید نمونه‌های استاندارد آزمون‌های مکانیکی، ابتدا مواد اولیه شامل PA6، PP، PP-g-MAH و نانوکربنات کلسیم در دمای ۸۰°C به مدت ۸h رطوبت‌گیری شدند. سپس، به روش مکانیکی و پس از آن به روش مذاب با استفاده از اکسترودر دوپیچی مخلوط و رشته‌های خروجی از اکسترودر به کمک دستگاه آسیاب به دانه تبدیل شد. سرعت دورانی پیچ‌های اکسترودر معادل ۲۵۰ rpm و مقدار دمای گرم‌کن‌ها از محل تغذیه تا قالب اکسترودر به ترتیب ۲۱۰، ۲۴۰، ۲۵۰، ۲۵۵، ۲۴۰ و ۲۳۰°C تنظیم شد. علائم اختصاری و نسبت وزنی مواد مختلف در آمیخته‌های تهیه شده در جدول ۱ مشخص شده است.

نمونه‌های استاندارد آزمون‌های کشش (ASTM D638)، خمش (ASTM D790) و ضربه (ASTM D256) به روش قالب‌گیری تزریقی تولید شد. پیش از قالب‌گیری نمونه‌ها، آمیخته‌ها به مدت ۲۴ h و در دمای ۸۰°C رطوبت‌گیری شدند. شرایط فرایند برای قالب‌گیری نمونه‌های استاندارد در جدول ۲ آمده است. مقادیر پارامترهای قالب‌گیری بر مبنای شرایط ابعادی محفظه‌ها و کانال‌های راه‌گامی و همچنین تولید نمونه‌های عاری از عیب معین شد.

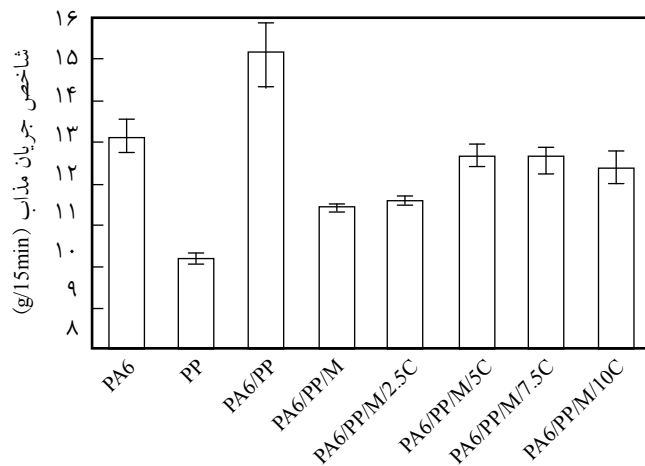
آزمون‌ها

آزمون شاخص جریان مذاب آمیخته‌های مختلف طبق ASTM D1238 با وزنه ۲/۱۶ kg در دمای ۲۳۰°C انجام و هر آزمون سه مرتبه تکرار شد. پیش از آزمون MFI، آمیخته‌ها به مدت ۲۴ h در دمای ۸۰°C رطوبت‌گیری شدند. آزمون کشش طبق استاندارد ASTM D638 و سرعت ۵۰ mm/min انجام شد.

آزمون خمش طبق استاندارد ASTM D790، با فاصله بین تکیه‌گاهی ۳۰ mm و با سرعت ۳ mm/min انجام شد. در این آزمون، نقطه میانی نمونه خمش تا ۵ mm جابه‌جا شد و بیشترین نیروی نشان

جدول ۲- شرایط تنظیم دستگاه قالب‌گیری تزریقی.

پارامتر	کشش	خمش و ضربه
دمای مذاب (°C)	۲۴۰	۲۴۰
دمای قالب (°C)	۸۰	۸۰
فشار تزریق (MPa)	۵۷	۱۰۲
فشار نگهداری (MPa)	۳۲	۶۴
زمان نگهداری فشار (s)	۸	۱۵
زمان خنک‌کاری (s)	۱۲	۲۰

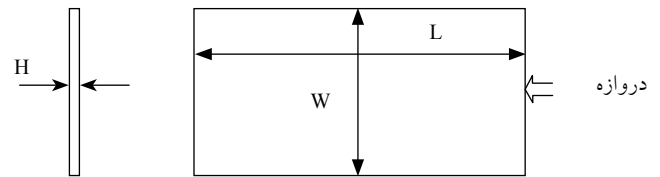


شکل ۲- اثر افزودن PP، PP-g-MAH و نانوکربنات کلسیم بر شاخص جریان مذاب.

مطابق شکل ۲، افزودن ۲/۵ phr نانوکربنات کلسیم اثر چندانی روی شاخص جریان مذاب نداشت، اما با افزودن نانوذرات تا مقدار ۵ phr، شاخص جریان مذاب حدود ۱۱٪ نسبت به PA6/PP/M افزایش یافت. افزایش شاخص جریان مذاب به دلیل خاصیت روان‌کنندگی و شکل هندسی شبه کروی نانوکربنات کلسیم است. نقش نانوذرات کروی شکل در پلیمر مذاب، مشابه نقش بلب‌رینگ در تجهیزات مکانیکی است و باعث آسان‌تر شدن لغزش زنجیرهای پلیمر روی یک‌دیگر می‌شود [۱۹]. افزایش سیلان مذاب می‌تواند منجر به آسانی قالب‌گیری قطعاتی با مقاطع نازک شود.

جذب آب

اثر افزودن پلی‌پروپیلن، سازگارکننده PP-g-MAH و نانوکربنات کلسیم بر مقدار جذب آب آزمایش شد. مطابق شکل ۳، وجود PP به طور قابل ملاحظه‌ای منجر به کاهش جذب آب در نمونه‌های مختلف شده است. پلی‌پروپیلن از پلیمرهای آب‌گریز است. افزودن PP به PA6 باعث کاهش جذب آب تا حدود ۵۵ درصد نسبت به PA6 خالص شد. افزودن سازگارکننده PP-g-MAH باعث کاهش جذب آب به مقدار ۲۰ درصد نسبت به PA6/PP شد. افزایش چسبندگی بین دو فاز PA6 و PP و از بین رفتن فضاهای خالی در مرز بین این دو فاز پلیمری، جذب آب از راه خاصیت مویبندی را کاهش می‌دهد. افزون بر این، با به وجود آمدن کوپلیمر PA6-g-PP، گروه‌های آزاد N-H کاهش می‌یابد و این امر می‌تواند منجر به کاهش مقدار جذب آب شود [۲۰]. وجود ۵ phr نانوکربنات کلسیم در آمیخته PA6/PP/M/5C، باعث کاهش جذب آب تا مقدار ۲۱/۱ درصد نسبت به PA6/PP/M شد. این نتیجه ممکن است، مربوط به اثر نانوکربنات



شکل ۱- محل اندازه‌گیری ابعاد برای تعیین جمع‌شدگی.

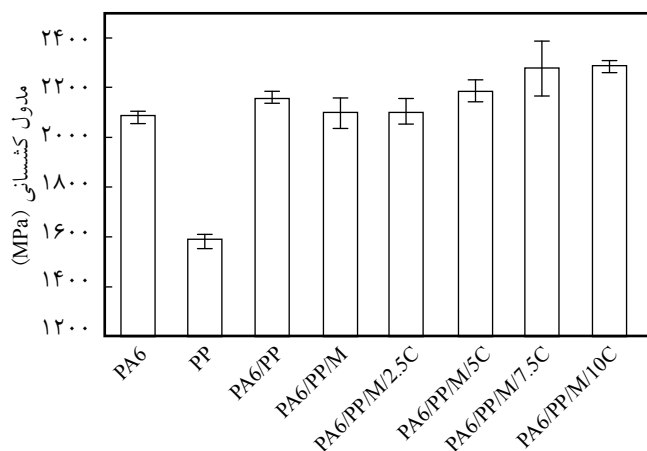
داده شده تا این نقطه برای محاسبه استحکام خمشی استفاده شد. آزمون ضربه طبق استاندارد ASTM D256، به روش ایزود با انرژی تنظیمی ۱۱ J انجام شد.

همه آزمون‌های خواص مکانیکی در دمای محیط انجام و هر آزمون سه مرتبه تکرار شد. آزمون جذب آب روی نمونه‌های آزمون کشش انجام شد. ابتدا وزن نمونه‌ها با استفاده از ترازوی رقمی با دقت ۰/۰۱ g اندازه‌گیری شد. سپس، نمونه‌ها در آب با دمای محیط قرار داده شدند. طبق استاندارد ASTM D570، مقدار جذب آب پس از گذشت ۲۴ h و ۳، ۱ و ۵ هفته اندازه‌گیری شد. به دلیل این که در هفته پنجم مقدار جذب آب کمتر از ۱ درصد بود، اندازه‌گیری مقدار جذب آب متوقف شد. برای اندازه‌گیری جمع‌شدگی، از نمونه‌های استاندارد آزمون خمش استفاده شد. ابعاد محفظه قالب به عنوان اندازه مرجع در نظر گرفته شد و با اندازه‌گیری ضخامت، عرض و طول نمونه‌ها و مقایسه آنها با اندازه مرجع، مقدار جمع‌شدگی محاسبه شد. آزمون جمع‌شدگی برای هر آمیخته سه مرتبه تکرار شد. مطابق شکل ۱، ابعاد مرجع برای محفظه قالب در جهت طول (L) برابر با ۵۰/۴۷ mm، در جهت عرض (W) برابر با ۲۵/۳۸ mm و در جهت ضخامت (H) برابر با ۱/۶۲ mm بود.

نتایج و بحث

شاخص جریان مذاب (MFI)

برای مطالعه اثر وجود سازگارکننده PP-g-MAH و نانوکربنات کلسیم بر مقدار سیلان مذاب آمیخته‌های مختلف، آزمون شاخص جریان مذاب انجام شد. نتایج این آزمون در شکل ۲ نشان داده شده است. در آمیخته PA6/PP/M، وجود سازگارکننده PP-g-MAH باعث کاهش حدود ۲۵ درصد در شاخص جریان مذاب نسبت به PA6/PP شده است. زمانی که سازگارکننده PP-g-MAH به PA6/PP اضافه می‌شود، گروه انیدرید از سازگارکننده با گروه آمینوی انتهایی از PA6 واکنش داده و سبب به وجود آمدن کوپلیمر PP-g-PA6 می‌شود [۱۵]. پیوندهای بین‌مولکولی در کوپلیمر PP-g-PA6، حرکت زنجیرهای پلیمر را محدود می‌کند و در نتیجه بر سیالیت آمیخته اثر می‌گذارد [۱۲].

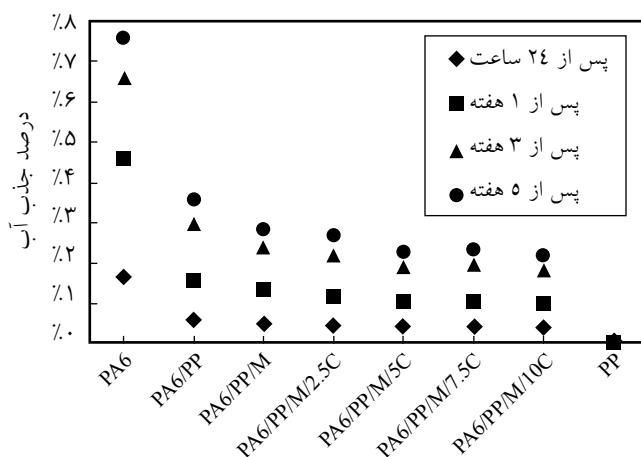


شکل ۵- اثر افزودن PP-g-MAH و نانوکربنات کلسیم بر مدول کشسانی.

کششی نمونه‌ها نداشته است. این نتیجه نشان‌دهنده برهم‌کنش تماسی مناسب بین PA6/PP/M و نانوکربنات کلسیم است. افزودن مقادیر بیشتر (۷/۵ و ۱۰ درصد) از نانوکربنات کلسیم، منجر به افت جزئی استحکام کششی (۴/۷٪) شده است. وجود کلوخه‌های نانوکربنات کلسیم در زمینه پلیمر باعث می‌شود، برهم‌کنش تماسی بین ذرات و پلیمر زمینه تضعیف و در نتیجه استحکام کششی کم شود.

شکل ۵، اثر سازگارکننده PP-g-MAH و نانوکربنات کلسیم را بر مدول کشسانی نمونه‌ها نشان می‌دهد. وجود سازگارکننده باعث افت جزئی ولی افزودن نانوکربنات کلسیم تا ۱۰ phr سبب افزایش محسوسی در مدول کشسانی شده است. کاهش مدول کشسانی با افزودن سازگارکننده PP-g-MAH، می‌تواند به دلیل کم بودن مدول سازگارکننده باشد [۱۴]. مدول نانوکربنات کلسیم بیشتر از مدول پلیمر زمینه است و افزودن نانوذرات سبب افزایش مدول کشسانی می‌شود [۱۹]. مدول کشسانی تا حد زیادی به مقدار ذرات اضافه شده بستگی دارد. اما، مقدار چسبندگی بین فازهای زمینه و تقویت‌کننده اثر کمتری بر مدول کشسانی دارد [۲۱]. بیشترین مدول کشسانی با افزودن ۱۰ phr نانوذرات حاصل شد که حدود ۱۰ درصد بیشتر از PA6 خالص است.

شکل ۶، رفتار تنش - کرنش PA6/PP، PA6، PP، PA6/PP را در آزمون‌های کشش نشان می‌دهد. وجود سازگارکننده در آمیخته پلیمری PA6/PP/M باعث افزایش حداکثر استحکام کششی (۲۷٪ بیشتر از PA6/PP)، ازدیاد طول تا پارگی (حدود ۱۰۰٪ بیشتر از PA6/PP و حدود ۲۰۰٪ بیش از PA6 خالص) و هم‌چنین تمایل به حفظ استحکام در کرنش بیشتر، شده است. افزایش قابل توجه ازدیاد طول تا پارگی می‌تواند به دلیل تشکیل کوپلیمر PP-g-PA6 و در

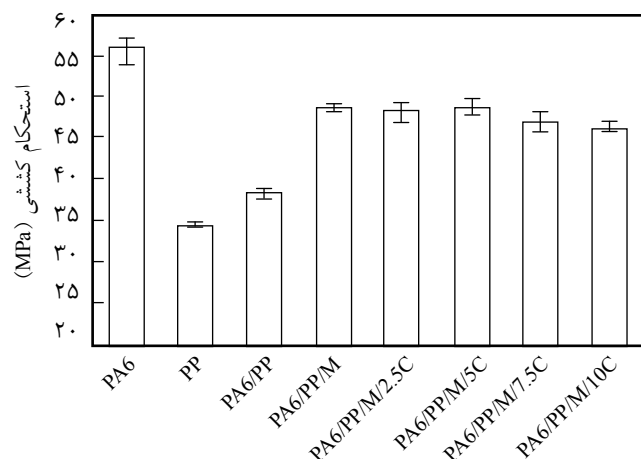


شکل ۳- اثر افزودن PP-g-MAH و نانوکربنات کلسیم بر مقدار جذب آب.

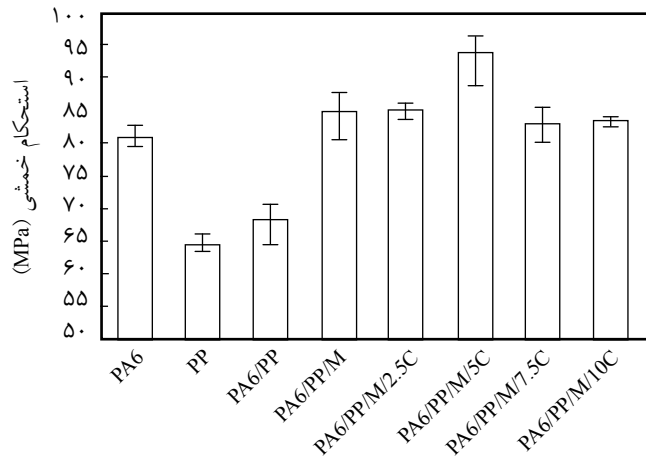
کلسیم بر تبلور زمینه پلیمر باشد [۳].

خواص مکانیکی

نتایج آزمون‌های خواص مکانیکی برای نمونه‌های تهیه شده از مواد خالص و آمیخته‌های مختلف در شکل‌های ۴ تا ۱۰ نشان داده شده است. مطابق شکل ۴، مقایسه نتایج آزمون‌های کشش نمونه‌های PA6/PP/M و PA6/PP، اثر قابل ملاحظه افزودن سازگارکننده را بر استحکام کششی نشان می‌دهد. وجود سازگارکننده باعث افزایش ۲۷ درصد استحکام کششی نسبت به PA6/PP شده است. به کارگیری سازگارکننده PP-g-MAH، به سبب تشکیل کوپلیمر PP-g-PA6، منجر به بهبود یکنواختی ترکیب و افزایش چسبندگی بین فازهای PA6 و PP می‌شود [۱۲]. وجود نانوذرات تا ۵ phr اثر محسوسی بر استحکام



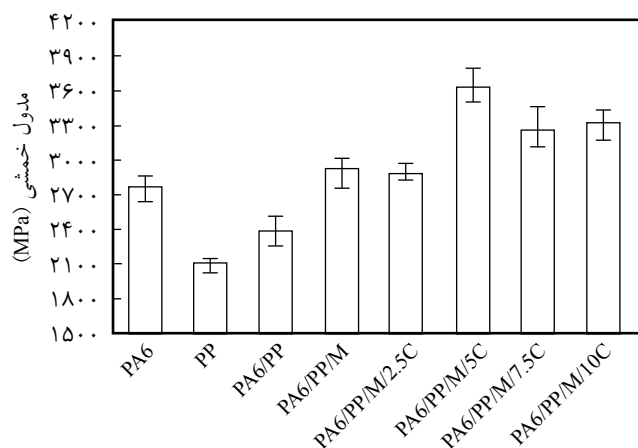
شکل ۴- اثر افزودن PP-g-MAH، PP و نانوکربنات کلسیم بر استحکام کششی.



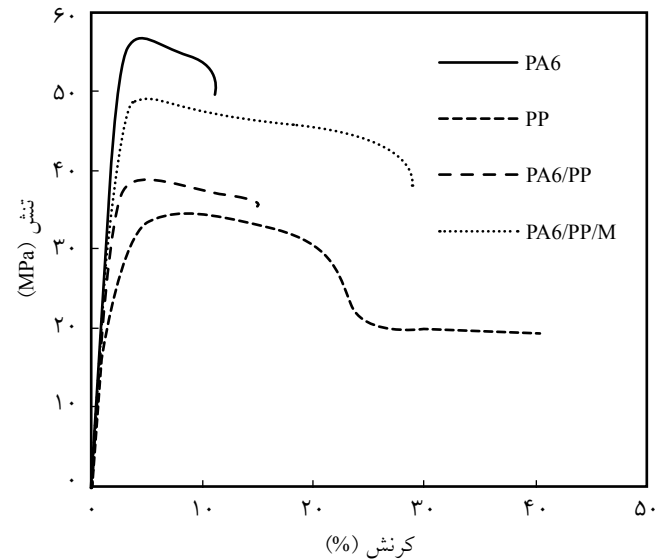
شکل ۸- اثر افزودن PP، PP-g-MAH و نانوکربنات کلسیم بر استحکام خمشی.

بیشتر (10 phr) از نانوذرات، بیشتر بود. این نتیجه می تواند به دلیل ازدیاد جوانه زنی بلورچه ها در اثر به کارگیری مقادیر زیاد نانوکربنات کلسیم (10 phr) باشد.

وجود نانوکربنات کلسیم باعث کوچک شدن گویچه ها شده و کاهش ابعاد گویچه ها و حذف مرزهای تیز بین آنها می تواند منجر به افزایش ازدیاد طول تا پارگی نانوکامپوزیت پلیمری شود [22]. افزون بر این، افزایش در ازدیاد طول می تواند در نتیجه فرایند شکل گیری حفره های بیضی شکل در زمینه پلیمری باشد که امکان تغییر شکل از نوع شکل پذیر را فراهم می سازد [19]. شکل گیری این حفره ها در محل قرارگیری نانوذرات در زمینه پلیمر به دلیل اثر تمرکز تنش نانوذرات است. تعداد و گستردگی وجود این حفره ها با افزایش درصد به کارگیری نانوذرات افزایش می یابد [23]. اثر افزودن، PP، PP-g-MAH و نانوکربنات کلسیم روی استحکام و مدول خمشی به

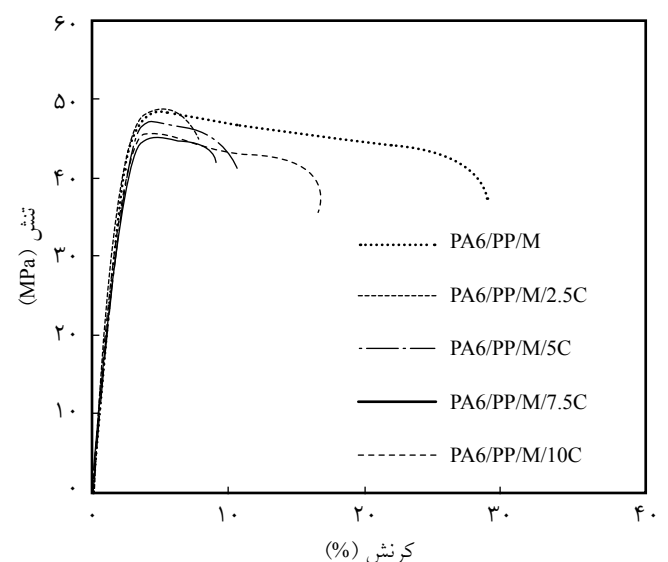


شکل ۹- اثر افزودن PP، PP-g-MAH و نانوکربنات کلسیم بر مدول خمشی نمونه ها.



شکل ۶- مقایسه نمودار تنش - کرنش PA6، PP، PA6/PP و PA6/PP/M.

نتیجه افزایش چسبندگی بین فازهای PA6 و PP باشد [14]. شکل ۷، اثر افزودن نانوکربنات کلسیم را بر رفتار تنش - کرنش آمیخته ها نشان می دهد. مطابق شکل ۷، افزودن نانوکربنات کلسیم به PA6/PP/M منجر به کاهش درصد کرنش تا پارگی در مقایسه با PA6/PP/M شد. کاهش درصد ازدیاد طول تا پارگی را می توان به جدا شدن سطحی ذرات از زمینه پلیمری در مرحله تغییر شکل از نوع شکل پذیر و تضعیف برهم کنش زنجیرهای پلیمر در اثر وجود ذرات نسبت داد. مقدار ازدیاد طول تا پارگی در نمونه های دارای مقادیر

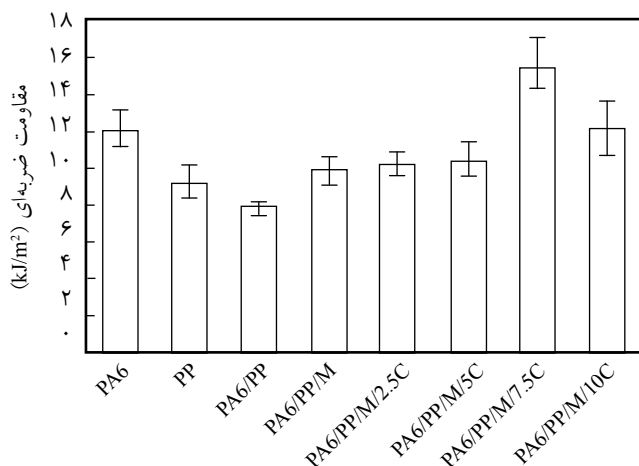


شکل ۷- اثر افزودن نانوکربنات کلسیم بر رفتار تنش - کرنش آمیخته ها.

می‌بخشد [۱۲]. مدول ذرات صلب نانوکربنات کلسیم، خیلی بیشتر از زمینه پلیمری است. بنابراین، افزودن نانوذرات باعث افزایش مدول خمشی شده است. بیشترین استحکام و مدول خمشی با افزودن سازگارکننده و ۵ phr نانوکربنات کلسیم حاصل شده است. کاهش مقاومت خمشی با افزودن مقادیر بیشتر از نانوذرات، می‌تواند به دلیل کلوخه شدن نانوذرات باشد.

مطابق شکل ۱۰، استفاده از سازگارکننده و نانوکربنات کلسیم باعث بهبود مقاومت ضربه‌ای شد. افزودن ۵ phr سازگارکننده سبب افزایش حدود ۲۴ درصد مقاومت ضربه‌ای نسبت به PA6/PP شد که این موضوع به دلیل بهبود یکنواختی ساختار و افزایش چسبندگی بین دو فاز PA6 و PP است. بیشترین مقاومت ضربه‌ای با افزودن ۷/۵ phr نانوذرات حاصل شد که حدود ۲۹ درصد بیشتر از PA6 خالص است. پراکندگی نانوذرات در پلیمر زمینه باعث می‌شود، انرژی ضربه وارد شده در تمام مقطع پخش شود و در نتیجه، قابلیت جذب انرژی پیش از شکست افزایش یابد [۲۲].

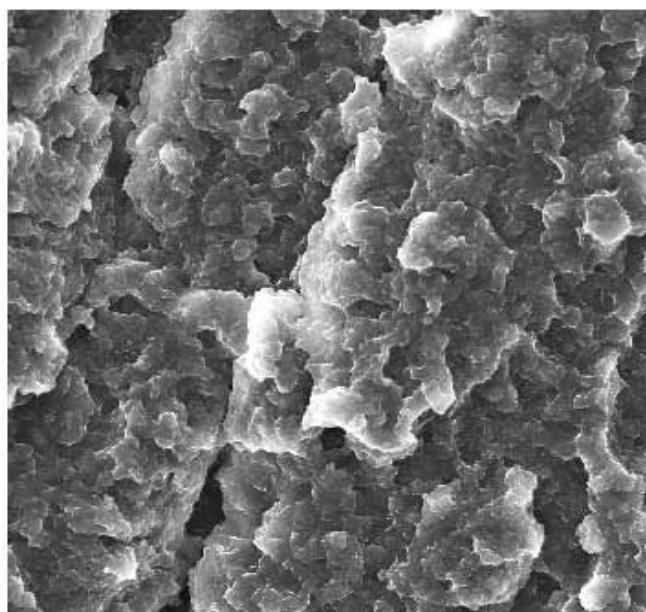
افزون بر این، افزایش انرژی ضربه می‌تواند به دلیل شکل‌گیری حفره‌های میکرونی در پلیمر زمینه باشد. با اعمال انرژی ضربه، تمرکز تنش در محل تماس پلیمر زمینه و نانوذرات رخ می‌دهد که این امر باعث جدا شدن پلیمر از نانوذرات و شکل‌گیری حفره میکرونی حول هر نانوذره می‌شود. حفره‌سازی در ابتدا منجر به تغییر شکل پلیمر محاطی نانوذرات و پس از آن باعث گسترش تغییر شکل پلاستیک



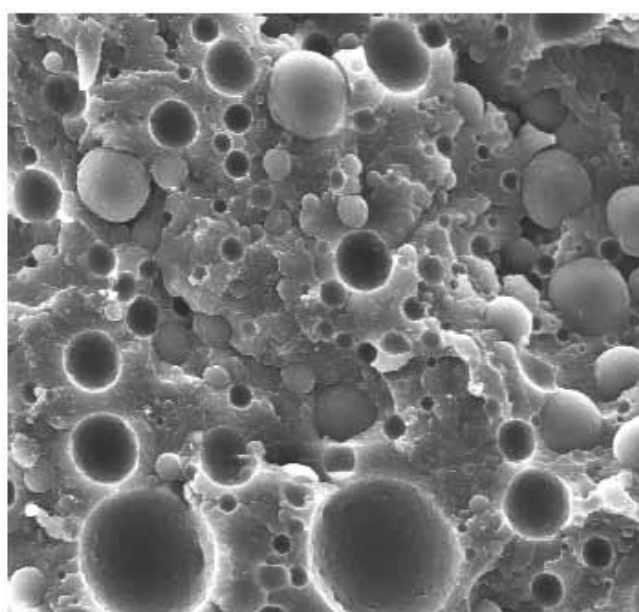
شکل ۱۰- اثر افزودن PP، PP-g-MAH و نانوکربنات کلسیم بر مقاومت ضربه‌ای.

ترتیب در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده است. طبق این شکل‌ها، افزودن سازگارکننده PP-g-MAH و نانوکربنات کلسیم سبب بهبود استحکام و مدول خمشی شده است.

مقایسه نتایج PA6/PP/M و PA6/PP، اثر قابل ملاحظه افزودن سازگارکننده را روی استحکام و مدول خمشی نشان می‌دهد. به طوری که افزودن سازگارکننده باعث افزایش ۲۴ درصد استحکام خمشی و ۲۲ درصد مدول خمشی نسبت به PA6/PP شده است. وجود PP-g-MAH، باعث تشکیل کوپلیمر PP-g-PA6 می‌شود و با افزایش یکنواختی و افزایش چسبندگی بین فازهای PA6 و PP، خواص مکانیکی را بهبود



(ب)



(الف)

شکل ۱۱- تصاویر SEM: (الف) آمیخته PA6/PP و (ب) آمیخته PA6/PP/PP-g-MAH

وضعیت پراکندگی یا کلوخه شدن نانوکربنات کلسیم در زمینه پلیمر، شکل‌شناسی آمیخته‌های PA6/PP/M/7.5C و PA6/PP/M/10C که به ترتیب دارای ۷/۵ و ۱۰ phr نانوکربنات کلسیم هستند، مقایسه شده است (شکل ۱۲).

مطابق شکل ۱۲-الف، ذرات نانوکربنات کلسیم در آمیخته PA6/PP/M/7.5C کاملاً پخش شده و اثری از مناطق کلوخه‌ای مشاهده نمی‌شود. در آمیخته PA6/PP/M/10C، آثاری از ذرات کلوخه شده دیده می‌شود (شکل ۱۲-ب). اصلاح سطحی نانوذرات، به کارگیری سازگارکننده و نیز شرایط اختلاط مذاب اعمال شده برای تولید آمیخته‌ها و نمونه‌ها با دستگاه‌های اکسترودر و تزریق، نقش مهمی در تعیین مقدار یکنواختی در نمونه‌ها، توزیع نانوذرات و کیفیت چسبندگی ذرات و زمینه پلیمر ایفا کرده‌اند.

جمع‌شدگی

نتایج مربوط به اندازه‌گیری جمع‌شدگی در شکل ۱۳ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود، با افزودن سازگارکننده به آمیخته PA6/PP، درصد جمع‌شدگی در هر سه جهت افزایش یافته است. افزایش چسبندگی بین دو فاز PA6 و PP و از بین رفتن فضاهای خالی در مرز بین این دو فاز پلیمری باعث افزایش جمع‌شدگی شده است. وجود PP-g-MAH اثر جوانه‌زنی دارد و می‌تواند باعث افزایش درجه بلورینگی شود [۱۵]. افزایش درجه بلورینگی باعث کاهش

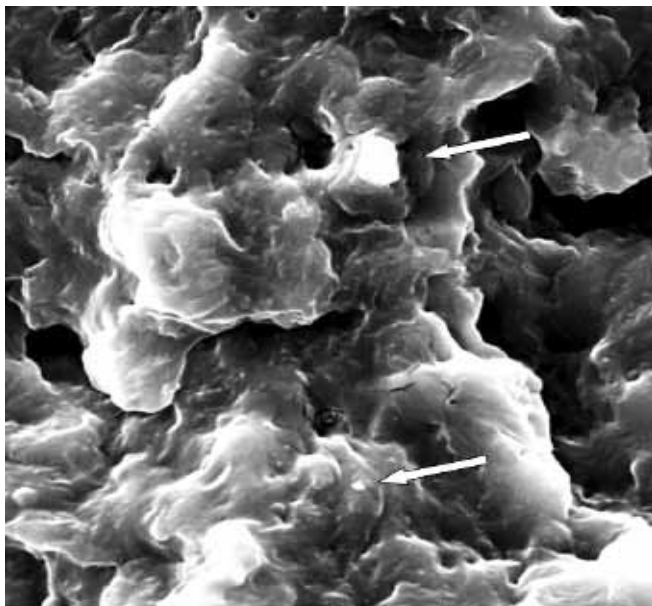
می‌شود [۲۳]. با افزودن مقادیر بیشتر از نانوذرات، احتمال تشکیل کلوخه‌ها افزایش می‌یابد و کاهش مقاومت ضربه‌ای با افزودن ۱۰ phr نانوکربنات کلسیم می‌تواند به همین علت باشد.

شکل‌شناسی

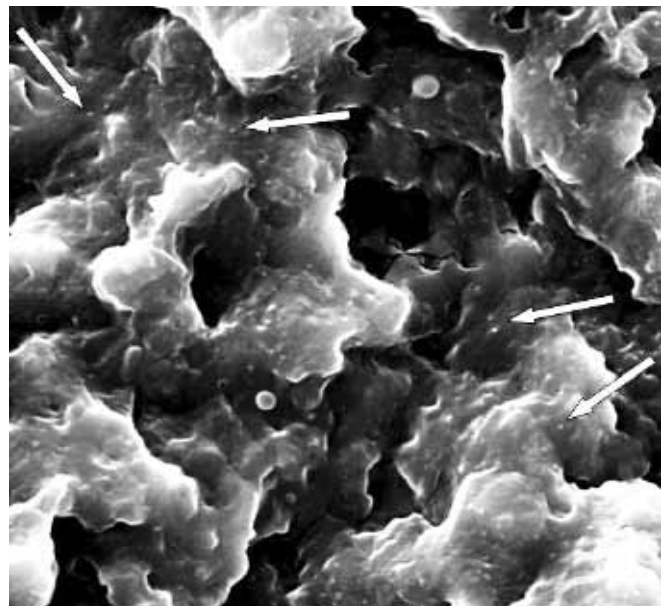
برای مشاهده اثر افزودن PP-g-MAH بر یکنواختی آمیخته PA6/PP و نیز وجود و پراکندگی نانوکربنات کلسیم در زمینه پلیمر، تصاویر SEM از مقاطع شکست نمونه‌های ضربه تهیه شده است. شکل ۱۱، تصاویر SEM آمیخته‌های PA6/PP/M و PA6/PP را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۱۱-الف، PA6 و PP بدون استفاده از سازگارکننده تمایلی به اختلاط با یکدیگر ندارند و به شکل دو فاز مجزا، شامل فاز پخش شده به شکل ذرات کروی و با قطری تا بیش از ۵۰ میکرون و هم چنین فاز زمینه، مشاهده می‌شوند.

نتایج آزمون‌های مکانیکی نیز نشان می‌دهد که آمیخته PA6/PP خواص مکانیکی مطلوبی دارد.

مطابق شکل ۱۱-ب، افزودن ۵ سازگارکننده PP-g-MAH، با بهبود چسبندگی بین دو فاز، باعث به وجود آمدن ساختاری همگن شد. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان می‌دهد که هم‌بستگی بین وجود سازگارکننده و نبود آن با مقادیر جذب آب، شاخص جریان مذاب، جمع‌شدگی، استحکام کششی، ازدیاد طول تا پارگی، استحکام خمشی و مقاومت ضربه‌ای وجود دارد. برای مشخص کردن



(ب)



(الف)

شکل ۱۲- تصاویر SEM: (الف) آمیخته PA6/PP/M/7.5C و (ب) آمیخته PA6/PP/M/10C.

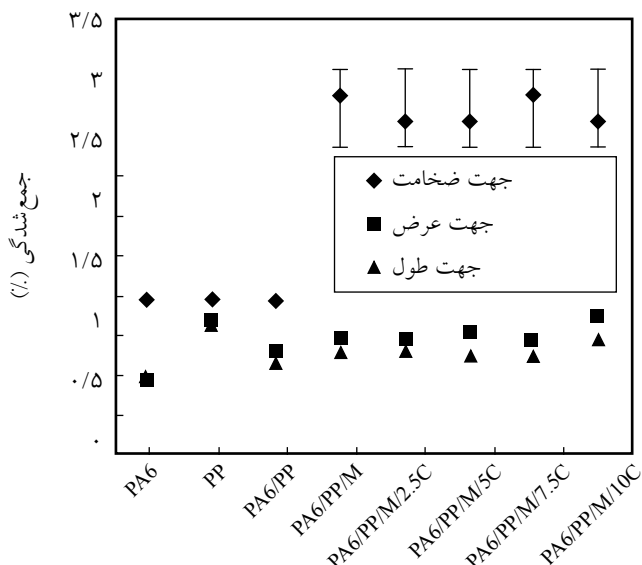
مطابق شکل ۱۳، درصد جمع‌شدگی در جهت‌های طولی و عرضی برای هر یک از پلیمرهای PA6 و PP بسیار نزدیک است، اما با مخلوط کردن PA6 و PP، تغییرات در مقدار جمع‌شدگی در جهت‌های طولی و عرضی تا ۰/۱۲ درصد مشاهده می‌شود. نتایج اندازه‌گیری جمع‌شدگی نشان می‌دهد، نانوذرات شبه‌کروی کربنات کلسیم اثری تقریباً همسانگرد بر جمع‌شدگی طولی و عرضی نمونه‌های قالب‌گیری شده دارند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، خواص مکانیکی، جمع‌شدگی و جذب آب نانوکامپوزیت‌های PA6/PP/CaCO₃ به طور تجربی مطالعه شد. افزودن PP، PP-g-MAH و نانوکربنات کلسیم به PA6، سبب کاهش مقدار جذب آب تا حدود ۷۲ درصد نسبت به PA6 خالص می‌شود. افزودن سازگارکننده PP-g-MAH به PA6/PP باعث بهبود چسبندگی PA6 و PP به یک‌دیگر و افزایش استحکام کششی، درصد ازدیاد طول تا پارگی، مقاومت خمشی و ضربه‌ای نسبت به PA6/PP می‌شود. افزودن نانوکربنات کلسیم به PA6/PP/PP-g-MAH، سبب افت جزئی در استحکام کششی اما باعث افزایش مدول کشسانی، تا حدود ۱۰ درصد بیشتر از PA6 خالص می‌شود.

بیشترین استحکام و مدول خمشی در نمونه دارای ۵ phr نانوذرات کربنات کلسیم مشاهده شد. به طوری که استحکام خمشی تا حدود ۱۶ درصد و مدول خمشی تا حدود ۳۲ درصد در مقایسه با PA6 خالص افزایش یافت. افزودن نانوکربنات کلسیم تا ۷/۵ phr، سبب افزایش مقاومت ضربه‌ای تا حدود ۲۹ درصد در مقایسه با PA6 خالص می‌شود که این نتیجه به اثر حفره‌زایی نانوذرات در زمینه پلیمری نسبت داده شده است.

نتایج آزمون‌های جمع‌شدگی نشان می‌دهد، افزودن PP-g-MAH به آمیخته PA6/PP باعث افزایش مقدار جمع‌شدگی می‌شود، به طوری که افزایش درصد جمع‌شدگی در جهت ضخامت حداکثر و تا ۱/۶۵ درصد بیشتر از PA6/PP است. وجود نانوذرات کروی کربنات کلسیم در زمینه PA6/PP/PP-g-MAH، اثری جزئی بر جمع‌شدگی نمونه‌های قالب‌گیری شده دارد.



شکل ۱۳- اثر افزودن PP، PP-g-MAH و نانوکربنات کلسیم بر جمع‌شدگی.

حجم ویژه و در نتیجه افزایش جمع‌شدگی می‌شود [۲۴]. مطابق شکل ۱۳، وجود سازگارکننده PP-g-MAH باعث شده که مقدار جمع‌شدگی در جهت ضخامت به مقدار ۱/۶۵ درصد و در جهت‌های طولی و عرضی تا ۰/۰۹ درصد نسبت به PA6/PP افزایش یابد. دلیل اختلاف زیاد این است که شکل‌گیری لایه نازک منجمد شده از پلیمر در سطح خارجی قطعه در مراحل ابتدایی فرایند قالب‌گیری تزریقی باعث ایجاد مانعی برای جمع‌شدگی در جهت‌های طولی و عرضی می‌شود، اما جمع‌شدگی در جهت ضخامت تقریباً بدون مقاومت انجام می‌شود [۲۴، ۲۵].

با مقایسه نمونه‌های محتوی نانوکربنات کلسیم و نمونه PA6/PP/M ملاحظه می‌شود، افزودن نانوکربنات کلسیم، اثر قابل ملاحظه‌ای بر جمع‌شدگی ندارد. این وضعیت می‌تواند به این دلیل باشد که دو خاصیت جوانه‌زنی و پرکنندگی نانوذرات، اثر یک‌دیگر را تقریباً خنثی کرده‌اند.

افزودن نانوذرات کربنات کلسیم باعث افزایش در مقدار جوانه‌زنی، درجه بلورینگی [۲۶] و در نتیجه افزایش جمع‌شدگی می‌شود. از سوی دیگر، وجود نانوکربنات کلسیم اثر پرکنندگی در زمینه پلیمری دارد و با افزایش درصد نانوذرات از درصد پلیمر زمینه کاسته می‌شود که این امر منجر به کاهش جمع‌شدگی در نانوکامپوزیت می‌شود.

مراجع

- Seltzer R., Frontini P.M., and Mai Y.W., Effect of Hygrothermal Ageing on Morphology and Indentation Modulus of Injection Moulded Nylon 6/Organoclay Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 1093-1100, 2009.
- Alfredo Compo E., *Selection of Polymeric Materials*, William Andrew, USA, 26, 2008.
- Vlasveld D.P.N., Groenewold J., Bersee H.E.N., and Picken S.J., Moisture Absorption in Polyamide-6 Silicate Nanocomposites and its Influence on the Mechanical Properties, *Polymer*, **46**, 12567-12576, 2005.
- Chen Y. and Wang Q., Preparation, Properties and Characterizations of Halogen-Free Nitrogen-phosphorous Flame-Retarded Glass Fiber Reinforced Polyamide 6 Composite, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2003-2013, 2006.
- Vlasveld D.P.N., Jong M.D., Bersee H.E.N., Gotsis A.D., and Picken S.J., The Relation between Rheological and Mechanical Properties of PA6 Nano and Micro-Composites, *Polymer*, **46**, 10279-10289, 2005.
- Bergstorm J., Thuvander F., Devos P., and Boher C., Wear of Die Materials in Full Scale Plastic Injection Molding of Glass Fiber Reinforced Polycarbonate, *Wear*, **251**, 1511-1521, 2001.
- Utracki L.A., *Polymer Blends Handbook*, **1**, Kluwer Academic, London, 1063-1081, 2002.
- Lam T.D., Hoang T.V., Quang D.T., and Kim J.S., Effect of Nanosized and Surface-Modified Precipitated Calcium Carbonate on Properties of CaCO₃/Polypropylene Nanocomposites, *Mater. Sci. Eng.*, **501**, 87-93, 2009.
- Mohd Ishak Z.A., Kusmono, Chow W.S., Takeichi T., and Rochmadi, Effect of Organoclay Modification on the Mechanical, Morphology, and Thermal Properties of Injection Molded Polyamide6/Polypropylene/ Montmorillonite Nanocomposites, *Proceedings of the Polymer Processing Society 24th Annual Meeting*, Salerno (Italy), June 15-19, 2008.
- Zhou X., Zhang P., Jiang X., and Rao G., Influence of Maleic Anhydride Grafted Polypropylene on the Miscibility of Polypropylene/Polyamide-6 Blends Using ATR-FTIR Mapping, *Vibrational Spectroscopy*, **49**, 17-21, 2009.
- Suresha B., Ravi Kumar B.N., Venkataramareddy M., and Jayaraju T., Role of Micro/Nano Fillers on Mechanical and Tribological Properties of Polyamide66/Polypropylene Composites, *Mater. Design*, **31**, 1993-2000, 2010.
- Agrawal P., Oliveira S.I., Araujo E.M., and Melo T.J.A., Effect of Different Polypropylenes and Compatibilizers on the Rheological, Mechanical and Morphological Properties of Nylon 6/PP Blends, *Mater. Sci.*, **42**, 5007-5012, 2007.
- Fuad M.Y.A., Hanim H., Zarina R., Mohd Ishak Z.A., and Hassan A., Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites – Effects of Processing Techniques and Maleated Polypropylene Compatibiliser, *eXPRESS Polym. Lett.*, **4**, 611-620, 2010.
- Kusmono, Mohd Ishak Z.A., Chow W.S., Takeichi T., and Rochmadi, Enhancement of Properties of PA6/PP Nanocomposites via Organic Modification and Compatibilization, *eXPRESS Polym. Lett.*, **2**, 655-664, 2008.
- Chow W.S., Mohd Ishak Z.A., Karger-Kocsis J., Apostolov A.A., and Ishiaku U.S., Compatibilizing Effect of Maleated Polypropylene on the Mechanical Properties and Morphology of Injection Molded Polyamide 6/Polypropylene/Organoclay Nanocomposites, *Polymer*, **44**, 7427-7440, 2003.
- Deboest, J.F., Reinforced Polypropylene, *Eng. Plast.*, 192-193, 1988.
- Yang K. and Yang Q., Morphology and Mechanical Properties of Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites, *Mater. Lett.*, **60**, 805-809, 2006.
- Motalebi M., Orang H., and Shelesh-Nezhad K., The Comparison of PA6/nano-CaCO₃ and PA6/nano-Silica Mechanical Properties, *The 11th Iranian Conference on Manufacturing Engineering*, University of Tabriz, October 19-21, 2010.
- Xie X.L., Liu Q.X., Li R.K.Y., Zhou X.P., Zhang Q.X., Yu Z.Z. and Mai Y.W., Rheological and Mechanical Properties of PVC/CaCO₃ Nanocomposites Prepared by In Situ Polymerization, *Polymer*, **45**, 6665-6673, 2004.
- Roeder J., Oliveira R.V.B., Goncalves M.C., Soldi V. and Pires A.T.N., Polypropylene/Polyamide-6 Blends: Influence of Compatibilizing Agent on Interface Domains, *Polym. Test.*, **21**, 815-821, 2002.
- Fu S.Y., Feng X.Q., Lauke B., and Mai Y.W., Effects of Particle Size, Particle/Matrix Interface Adhesion and Particle Loading on Mechanical Properties of Particulate-Polymer Composites,

- Composites*, **39**, 933-961, 2008.
22. Zhang Q.X., Yu Z.Z., Xie X.L., and Mai Y.W., Crystallization and Impact Energy of Polypropylene/CaCO₃ Nanocomposites with Nonionic Modifier, *Polymer*, **45**, 5985-5994, 2004.
23. Kemal I., Whittle A., Burford R., Vodenitcharova T., and Hoffman M., Toughening of Unmodified Polyvinylchloride through the Addition of Nanoparticulate Calcium Carbonate, *Polymer*, **50**, 4066-4079, 2009.
24. Zöllner O., *The Fundamentals of Shrinkage of Thermoplastics*, Bayer, AT11120, Leverkusen, Germany, 6-15, 2001.
25. Shelesh-Nezhad K. and Taghizadeh A., Shrinkage Behavior and Mechanical Performances of Injection Molded Polypropylene/Talc Composites, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 2124-2128, 2007.
26. Lin Y., Chen H., Chan C. M., and Wu J., Nucleating Effect of Calcium Stearate Coated CaCO₃ Nanoparticles on Polypropylene, *Colloid Interface Sci.*, **345**, 570-575, 2011.